

Kontaktieren von stromtragfähigen Silikon-Bauelementen

Von der Fakultät
für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Artur Napierala
geboren am 19.02.1981 in Czarńkóv

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. K. Pfeiffer
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Schwarz
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Heinz- H. Schramm
Tag der mündlichen Prüfung: 17.08.2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Energieverteilung und Hochspannungstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.

In erster Linie möchte ich Herrn Professor Dr.-Ing. Harald Schwarz für das motivierende Vertrauen, die wissenschaftliche Betreuung, freundliche Unterstützung sowie die Übernahme des Gutachtens danken.

Herrn Professor Dr.-Ing. Heinz- H. Schramm danke ich für die wissenschaftliche Betreuung, die ständige Bereitschaft zur Diskussion sowie für die zahlreichen Ratschläge und Hinweise und die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Pfeiffer für die freundliche Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Die Arbeit wurde von der Firma Siemens initiiert und unterstützt. Deswegen gilt mein Dank auch den Herren Dr.-Ing. N. Trapp, Dipl.-Ing. L. Jänicke, Dipl.-Ing. M. Recker für die gute Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen, die eine wichtige Hilfe bei der Lösung der gestellten Aufgaben waren.

Ich danke allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die Unterstützung, die durch ihre Hilfe zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Iwona für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Artur Napierala

Cottbus, im August 2010

Kurzfassung

Kontaktieren von stromtragfähigen Silikon-Bauelementen

Die Vielfalt der Materialien, die in der Lage sind Strom zu führen, hat sich um elektrisch leitfähige Kunststoffe erweitert. Diese Materialien haben vergleichsweise günstige Eigenschaften, wie z.B. eine geringe Dichte und hohe Wetterbeständigkeit. Trotzdem beschränkt sich zurzeit der Einsatz dieser Materialien wegen Stromübergangsproblemen auf geringe elektrische Leistungen. Um solche Materialien auch für hohe Betriebsströme einsetzen zu können, ist eine zuverlässige Kontaktierung erforderlich.

Dieser Beitrag behandelt die Kontaktierung zwischen stromtragfähigem Kunststoff und Metall. Ein wesentlicher Teil der Arbeit beschäftigt sich mit potenziellen Ursachen von Kontaktierungsproblemen, die weiterhin am Beispiel von elektrisch leitfähigem Silikonkautschuk analysiert werden. Bei der Suche nach Ursachen für diese Probleme werden mechanische, thermische und elektrische Aspekte sowie deren Zusammenhänge in Betracht bezogen. Da die Technologie in wesentlichem Maß die physikalischen Eigenschaften bestimmt, wird deren Einfluss ebenfalls analysiert.

Neben der theoretischen Betrachtung wurden vielfältige Untersuchungen zu diesen Aspekten durchgeführt, und deren Relevanz für die Stromübergangsprobleme ermittelt. Daraus ließ sich am Ende die Ursache der Stromübergangsprobleme ableiten.

Ausgehend von den gewonnen Ergebnissen und unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften von leitfähigem Silikonkautschuk wird eine Verbesserungsmöglichkeit zur Kontaktierung vorgestellt. Sie basiert auf einer Modifikation der Oberflächen, speziell deren Metallisierung. Hierbei hat sich das Magnetronspotten, Metallisierung von Werkstoffen im elektromagnetischen Feld unter Vakuum, als am besten geeignetes Verfahren erwiesen. Nach der Beschichtung der Oberfläche des leitfähigen Silikonkautschuks mit Aluminium bzw. Titan hat sich der Stromübergang und damit auch die Stromtragfähigkeit wesentlich verbessert. Anschließend werden die Ursachen für diese Verbesserung erklärt und die elektrische Belastbarkeit vor und nach der Oberflächenmodifikation ausgewertet. Die Arbeit gibt Hinweise auf weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Stromtragfähigkeit, zeigt somit weiteren Untersuchungsbedarf auf.

Abstract

Contacting of current carrying silicon rubber components

The diversity of materials, which are able to carry electricity, has been expanded to electrical conductive plastics. These materials have comparatively favourable properties, such as low density and high weather resistance. Nevertheless, application of these materials is confined to low electric power due to the problems in current passage areas. In order to apply such materials to high operating currents a reliable contacting is necessary.

This contribution examines contacting between electrical conductive plastic and metal. An essential part of this work deals with possible problem causes in contacting, which furthermore are analysed on the example of electrical conducting silicone rubber. Mechanical, thermal and electrical aspects as well as their relationships are taken into account in search of causes for these problems. Because technology essentially determines physical properties, its influence is also analysed.

Alongside theoretical considerations varied tests have been carried out and their relevance to the problems in current passage area has been determined. The reasons for problems in current passage areas have been finally deducted from the tests.

Supported by the gained results as well as in consideration of the specific properties of silicone rubber, a possibility of improvement in contacting is shown. It is based on the surface modification and particularly on its metallization. Here, magnetron sputtering, metallization of materials in electromagnetic field, has proved to be the best suitable process. After coating the surface of silicone rubber with aluminium or titan the current-carrying capacity has improved significantly. Subsequently the causes of this improvement were explained and the electrical load-carrying capacity before and after the modification of the surface was evaluated. This thesis gives indications of further possible improvements of the current-carrying capacity and thus points out the necessity for further research.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	MATERIALEIGENSCHAFTEN DER DÄMPFUNGSWIDERSTÄNDE ...	3
2.1	Forderungen an die Materialeigenschaften für einen Dämpfungswiderstand	3
2.2	Keramisch gebundene Kohlenstoffe.....	5
2.3	Gefüllte Polymere.....	8
3	RUßGEFÜLLTES SILIKON.....	11
3.1	Einleitung	11
3.2	Flüssige Silikonkautschuke	11
3.3	Ruß.....	14
3.4	Mechanische Eigenschaften	16
3.5	Thermische Eigenschaften.....	17
3.5.1	Messung der Wärmekapazität.....	17
3.5.2	Messung der Zersetzungstemperatur.....	18
3.5.3	Wärmeausdehnungskoeffizient	21
3.6	Elektrische Eigenschaften.....	21
3.6.1	Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes	21
3.6.2	Leitfähigkeitsmechanismen	22
3.6.2.1	Theorie des quantenmechanischen Tunnelns.....	23
3.6.2.2	Theorie der Perkolation.....	24
3.6.3	Widerstands-Temperatur-Charakteristik.....	25
4	ELEKTRISCHE KONTAKTIERUNG	31
4.1	Einleitung	31
4.2	Metall-Metall Kontakt	31
4.3	Metall-Silikonkautschuk Kontakt.....	32
4.4	Abschätzung der wahren Berührungsfläche.....	34
4.5	Mikroskopische Kontaktrauheiten, makroskopische Kontaktunebenheiten	36
4.5.1	Kraftkontaktierung.....	40
4.5.2	Kontaktwiderstand	41

5	TECHNOLOGIE DER HERSTELLUNG VON LEITFÄHIGEM SILIKONKAUTSCHUK	44
5.1	Einleitung.....	44
5.2	Prozess der Herstellung.....	44
5.3	Vernetzungssystem.....	47
5.3.1	Einleitung.....	47
5.3.2	Die Additions-Vernetzung	47
5.4	Einflüsse der technischen Parameter auf elektrische Eigenschaften	49
6	PRÜFVERFAHREN	51
6.1	Versuchsaufbau.....	51
6.2	Prüfkreis	52
6.3	Messsystem	53
6.3.1	Temperaturmessung.....	53
6.3.2	Kraftmessung	53
7	OBERFLÄCHEN-EFFEKTE	55
7.1	Der Einfluss des Anpressdruckes auf Oberflächen-Effekte	55
7.2	Unregelmäßige Rußverteilung	56
7.2.1	Computertomografie	57
7.2.2	Rasterelektronmikroskopie REM	58
7.3	Einfluss des positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (PTC-Effekt)	59
7.4	Einfluss des Übergangswiderstandes.....	60
7.5	Thermo- und Feldemission.....	60
7.6	Elektrodengestaltung	61
7.7	Strom-Wärmeleitfähigkeits-Mechanismus.....	65
7.8	Oberflächeneffekt	68
8	OBERFLÄCHENMODIFIKATION.....	73
8.1	Einleitung.....	73

8.2	Magnetronputtern.....	74
8.2.1	Oberflächenstruktur der Beschichtung	79
8.2.2	Dicke der Beschichtung	81
8.2.3	Haftung von Silikonkautschuk und Beschichtung.....	84
8.3	Einfluss der Beschichtung auf die Strombelastbarkeit	85
9	VERHALTEN DES SILIKONKAUTSCHUKS UNTER HOCHSTROMBELASTUNG	95
10	VERBESSERUNGSMÖGLICHKEITEN ZUR KONTAKIERUNG	102
10.1	Vergrößerung der Schichtdicke	102
10.2	Vergrößerung der Fläche	103
10.3	Verwendung einer Ruß-Sorte, die eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufweist und deren Konzentration im Compound größer wäre.....	103
10.4	Änderungen beim Kunststoffmaterial und der Herstellung	104
10.5	Beschichtung mit Kupfer	104
10.6	Auf dem Widerstand direkt geklebte Elektrode	104
10.7	Andere Elektroden-Gestaltung	105
11	ZUSAMMENFASSUNG.....	107
12	ANHÄNGE.....	110
13	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN	122
14	LITERATURVERZEICHNIS	126

1 Einleitung und Zielsetzung

Seit Jahren werden leitfähige Kunststoffe eingesetzt zur Abschirmung und Vergleichmäßigung von elektrischen Feldern. Beispiele finden sich u.a. in Hochspannungskabeln und als Elektroden in Isolatoren. Derartige Kunststoffe werden hergestellt, indem in das Isoliermaterial eine leitfähige Substanz eingebracht wird. Aus technologischen Gründen hat sich Ruß für diesen Zweck besonders bewährt.

Da, wie erwähnt, mit solchen Bauteilen fast ausschließlich eine Steuerung elektrischer Felder beabsichtigt wird, haben sie einen hohen spezifischen Widerstand. Abgesehen von unvermeidlichen Verschiebungsströmen führen sie keinen Strom.

Für Zwecke, in denen eine gewisse elektrische Leistung umgesetzt wird, d.h. ein Betriebsstrom fließt, werden überwiegend Widerstände verwendet, die aus Metall oder mit Kohlenstoff versetzter Keramik bestehen. Sie zeichnen sich aus durch hohe Wärmekapazität, Temperaturbeständigkeit und mechanische Festigkeit. Häufig bedingen sie jedoch durch ihr Gewicht und ihre Gestaltung einen relativ hohen konstruktiven Aufwand.

Derartige Nachteile geben Anlass für Überlegungen, Bauelemente aus Kunststoff zu schaffen, die ebenfalls durch Beigabe leitfähiger Materialien, wie Ruß, in der Lage wären, nennenswerte Ströme zu führen. Sie könnten zum Dämpfen transienter Vorgänge in Prüfkreisen und im Netz, in Filterkreisen, zur Strombegrenzung, usw., eingesetzt werden. Vorteilhaft wäre ein geringeres Gewicht und, abhängig vom Herstellungsverfahren, eine gewisse Flexibilität in der Gestaltung. Neben anderen Substanzen, wie Gießharze, werden Silikone als Basismaterial in Erwägung gezogen.

Diesbezügliche orientierende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kontaktierung derartiger Bauelemente mit der Stromzuführung Probleme bereiten kann. Eine mögliche Ursache ist, dass herstellungsbedingt leichte Kunststoffanteile sich im Bereich der Oberfläche der Bauteile akkumulieren und auf diese Weise eine isolierende Schicht bilden, die den übrigen leitfähigen Körper abschirmt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Effekte zu untersuchen, die den Stromübergang in den Widerstand behindern, und auf diese Weise Möglichkeiten aufzuzeigen, eine gleichmäßige großflächige Kontaktierung zu erreichen. Dies wiederum ist eine Voraussetzung, den Widerstandskörper selbst möglichst gleichmäßig zu belasten und eine örtliche Übererwärmung zu vermeiden.

2 Materialeigenschaften der Dämpfungswiderstände

Die wichtigsten Voraussetzungen für Dämpfungswiderstände sind eine möglichst hohe Spannungsfestigkeit und eine gute thermische Belastbarkeit.

Diese zwei Hauptanforderungen sind aber komplex und verlangen mehr Erläuterung. Außerdem müssen für die optimale Funktionstüchtigkeit der Dämpfungswiderstände andere ausschlaggebende Materialmerkmale einbezogen werden.

2.1 Forderungen an die Materialeigenschaften für einen Dämpfungswiderstand

Hohe Spannungs- und Temperaturbeständigkeit

Das Material von Dämpfungswiderständen muss gemäß seiner Wirkungsweise hohen thermischen und elektrischen Belastungen standhalten [1]. Schlagartige Temperatur- und Spannungsänderungen führen zu Änderung im Widerstandsverlauf, wenn das Widerstandsmaterial Temperatur- und Spannungsabhängigkeit zeigt. Die Veränderung des Widerstandswertes muss berücksichtigt werden, weil sich die umgesetzte Energie ändert. Das spiegelt sich in der Gleichung wider

$$W_d(t) = \int \frac{U(t)^2}{R(t, Temp, U)} dt \quad \text{Gl. 2-1}$$

$W_d(t)$: umgesetzte Energie zum Zeitpunkt t ,

$U(t)$: Spannung zum Zeitpunkt t ,

$R(t, Temp, U)$: Widerstand zum Zeitpunkt t [2]

Die auftretende Erwärmung ändert sich je nach Schaltfall. Unter Vernachlässigung der oben erwähnten Temperatur- und Spannungsabhängigkeit sei als Beispiel für eine hohe thermische und elektrische Beanspruchung das Einschalten auf Phasenopposition betrachtet. Die im Widerstand umgesetzte Energie ergibt sich wie folgt:

Beispiel 1

Unter Annahme der gleichmäßigen Erwärmung im gesamten Material-Volumen

Angenommene Netzdaten :

Nennspannung $U = 550 \text{ kV}$

Widerstandsvolumen $V = 43700 \text{ cm}^3$

Widerstandswert $R = 400 \text{ } \Omega$

Einschaltdauer $t = 12 \text{ ms}$

Umgesetzte Energie

$$W = \frac{(2 \cdot U / \sqrt{3})^2 \cdot t}{R} = 12,1 \text{ MWs}$$

a) Keramisch gebundene Kohlenstoffe

($c_k = 2 \text{ Ws/cm}^3 \text{ K}$ - spezifische Wärmekapazität):

Auftretende Erwärmung im Widerstand

$$\Delta T = \frac{W}{V \cdot c_k} \approx 139 \text{ K}$$

b) Leitfähiger Silikonkautschuk

($c_s = 1,58 \text{ Ws/cm}^3 \text{ K}$ - spezifische Wärmekapazität (Kapitel 3.5.1):

Auftretende Erwärmung im Widerstand

$$\Delta T = \frac{W}{V \cdot c_s} \approx 176 \text{ K}$$

Um die Erwärmung genauer zu berechnen, muss die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur mit einbezogen werden. Widerstände aus keramisch gebundenen Kohlenstoffen zeigen eine andere Temperaturabhängigkeit als leitfähiger Silikonkautschuk (Kapitel 3.6.3). Für eine genauere Betrachtung müssen also verschiedene Widerstandswerte eingesetzt werden. Anhand der Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit und der Kenntnis maximaler zulässiger Erwärmung lässt sich das Widerstandsvolumen bei Verwendung von leitfähigem Silikonkautschuk errechnen.

Homogenität des Materials

Es ist selbstverständlich, dass bei so starken Belastungen die Isotropie des Materials (identische Eigenschaften in allen Richtungen) von großer Bedeutung ist. Das Vorhandensein von Bereichen unterschiedlicher Eigenschaften, die vor allem von den Herstellungsverfahren abhängen, führt zur Verringerung der Temperatur- und Spannungsfestigkeit (Kapitel 7.2).

2.2 Keramisch gebundene Kohlenstoffe

Das Material, das für Dämpfungswiderstände bevorzugt verwendet wird, besteht aus keramisch gebundenem Kohlenstoff. Die Ursache dafür, dass andere Materialien sich nicht durchsetzen und etablieren konnten, ist auf die hervorragenden Temperatureigenschaften keramisch gebundener Kohlenstoffe zurückzuführen. Keramisch gebundene Kohlenstoffe haben eine extrem große Leistungsfähigkeit und sind in der Lage thermische Belastungen im Bereich von Megajoule standzuhalten. Ihre Eigenschaften hängen stark von der Verarbeitungstechnologie ab. Das Material wird hergestellt aus einer sorgfältigen Mischung der Hauptkomponenten: Kaolinit-Tone, Aluminiumoxid und Kohlenstoff. Um eine homogene Masse zu erzeugen es ist notwendig diese Materialien stundenlang miteinander zu mischen. Die Kohlenstoffmenge wird nach dem gewünschten Widerstandwert gewählt. Nach dem Mischen wird das Material in den vorgegebenen Maßen geformt (Abbildung 1). Im Anschluss findet der Sintervorgang im Tunnelofen unter Schutzatmosphäre statt. Der letzte technologische Schritt ist die Aufbringung einer dünnen Aluminiumschicht auf der Oberfläche mit Hilfe eines Flammgespritzverfahrens. Die dünne Aluminiumschicht gewährleistet eine gute elektrische Verbindung.

Das Umsetzen elektrischer Energie in Wärme ist ein dynamischer Vorgang. Es ist daher wichtig, die thermischen Eigenschaften von keramisch gebundenen Kohlenstoffen genauer zu betrachten. Kohlenstoff hat einen negativen Temperaturkoeffizient, d.h. der ohmsche Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Ein ähnliches Verhalten wird auch im ganzen Widerstand beobachtet. Die elektrische Stromführung wird gewährleistet durch ein leitfähiges Kohlenstoffpartikelnetz, in dem schnelle Aufheizung erfolgt und, wie schon erwähnt, die Verringerung des Widerstandes stattfindet. Infolge der Erwärmung des Kohlenstoffes wird auch mit gewisser Zeitverzögerung die

Keramikmatrix wärmer. Dies begünstigt die elektrische Leitfähigkeit der Matrix.

Der sehr guten Hochenergiebelastbarkeit stehen einige Eigenschaften gegenüber, die sich für die Funktionstüchtigkeit, Qualität und Handhabung als Nachteile erwiesen haben. Das Eindringen von Feuchtigkeit ist eine, die besonders nachhaltige Wirkung hat und unterschiedliche Gefahren mit sich bringt. Zu den Gefahren gehören:

- ein steigender Feuchtigkeitsgehalt verursacht das Herabsetzen des ohmschen Widerstand, was zur Unterschreitung der Grenze des Toleranzbandes führen kann;
- der in Scheiben vorhandene Feuchtigkeitsgehalt verdampft schlagartig bei impulsartiger Strombelastung (Stromstärke in dem Bereich Kiloampere). Das könnte die Explosion von Widerständen hervorrufen.
- niedrige Temperaturen erhöhen die Bruchgefahr (bei Widerständen, die sich im Freiluftbetrieb befinden)

Wegen der genannten möglichen Gefahren sind besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. Die Scheiben müssen in luftdichten Packungen gelagert werden, damit die in Luft vorhandene Feuchtigkeit nicht eindringen kann. Falls dies nicht geschieht, müssen die Scheiben vor dem Gebrauch 24 Stunden lang in einem Ofen bei 110-120 °C getrocknet werden. Die Montage muss zügig durchgeführt werden (Begrenzung des Kontakts mit Umgebungsluftfeuchtigkeit).

Es wird empfohlen, bei der Montage Handschuhe zu tragen.

Weitere Eigenschaften, die als Nachteil genannt werden, sind hohes Gewicht und Zerbrechlichkeit. Das große Gewicht hat folgende Wirkung:

- es erschwert die Montage
- es verlangt eine robuste Konstruktion, Mechanik usw., was zwangsläufig zu signifikanten Kostenerhöhungen führt.

Die Zerbrechlichkeit der Scheiben kann eine schnelle mechanische Zerstörung verursachen.

Ein Problem kann die Oberflächenbeschaffenheit sein. Grund- und Deckfläche der Scheibe werden durch den Brennprozess konvex beziehungsweise konkav. Weil der Prozess nicht steuerbar ist, sind an der Oberfläche kleine Unebenheiten zu finden. Diese Unebenheiten könnten bewirken, dass zwei

Scheiben nur einen begrenzten Kontakt miteinander haben. Wenn zum Beispiel Innen- oder Außenkante sich nur berühren, brechen durch den hohen Anpressdruck kleine Kanten aus. Jede Spitze der Bruchkanten führt zu einer Felderhöhung, sodass ein Lichtbogen zündet. Der zweite Aspekt ist die schlechte elektrische Kontaktierung. Wenn die Stromführung nur durch begrenzte Berührungsstellen stattfindet, hat die resultierende ungleichmäßige Stromverteilung eine ungleichmäßige ohmsche Erwärmung zur Folge und

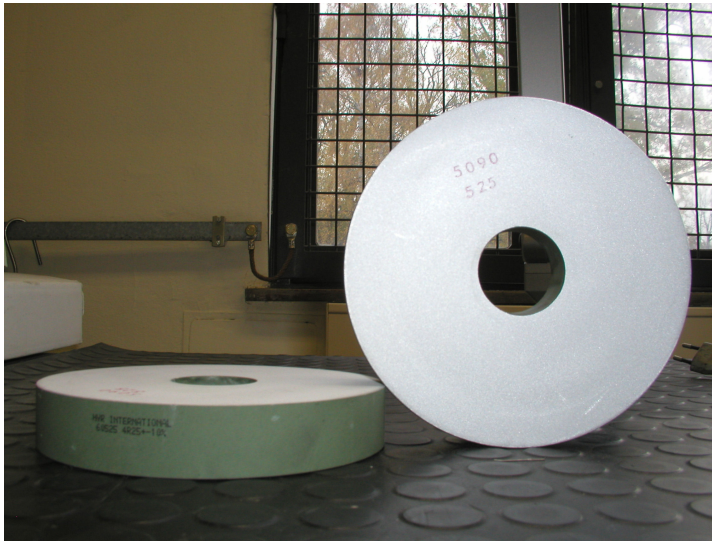


Abbildung 1: Widerstand aus keramisch gebundenem Kohlenstoff

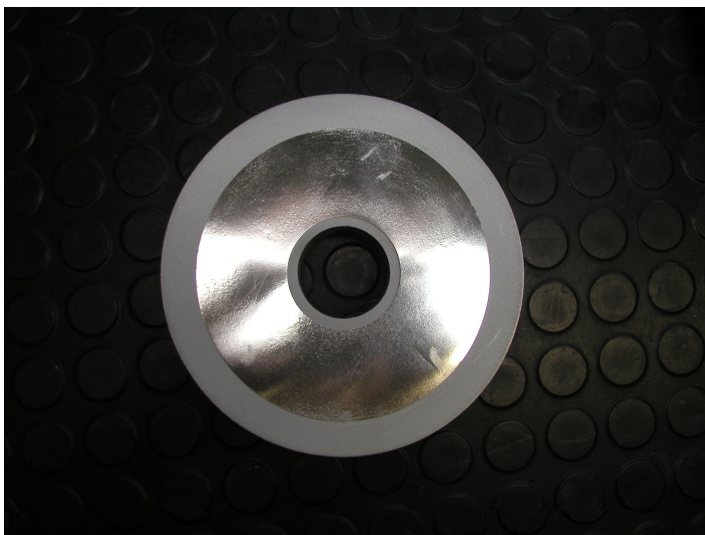


Abbildung 2: Widerstand aus keramisch gebundenem Kohlenstoff mit Aluminiumfolie

kann thermische Versagen verursachen. Um das zu vermeiden, verwendet man eine dünne Aluminiumfolie, die zwischen zwei benachbarten Scheiben gelegt wird und einen Ausgleich der erwähnten Unebenheiten ermöglicht. Die Dicke der Aluminiumfolie wird so gewählt, dass sie optimal zur rauen Oberflächenstruktur passt (Abbildung 2).

2.3 Gefüllte Polymere

Unter Berücksichtigung der spezifischen Materialmerkmale für Dämpfungswiderstände wird nach potentiellen alternativen Materialien gesucht, die in der Lage wären, die Lösung mit keramisch gebundenem Kohlenstoff zu ersetzen. In erster Linie scheinen Metalle wegen ihrer hohen Temperaturbeständigkeit und homogenen Eigenschaften Metalle eine viel versprechende Lösung darzustellen. Zu ungunsten der Metalle sprechen aber ihre hohe elektrische Leitfähigkeit und ihr Gewicht.

Weitere Alternativen sind leitfähige Kunststoffe. Die Vorteile liegen vor allem in geringerem Gewicht, das die ganze Widerstandskonstruktion vereinfacht, als auch in der einfachen Formgebung bei der Herstellung. Dies ist verbunden mit einer Senkung der Kosten.

Die Verwendung leitfähiger Kunststoffe ist in keinen Fall ein neuer Stand der Technik. Seit vielen Jahren werden solche Materialien in technischen Bereichen eingesetzt, besonders in der Elektrotechnik. Einsätzen bzw. Anwendungen sind beispielsweise:

- Vermeiden elektrostatischer Ladungen (Flugzeug- und Fahrzeugindustrie, Halbleiterindustrie usw.),
- Abschirmung elektromagnetischer Felder,
- Feldsteuerung in Mittel- und Hochspannungskabel,
- selbst regelnde Heizleitungen,
- Heizelemente,
- Polymerbatterien,
- Tastaturen,
- Elektroden in der Elektrochemie und Medizintechnik,
- Drucksensoren.

Die Liste potentieller Anwendungsmöglichkeiten ist noch lange nicht komplett. Einen Überblick darüber kann man finden in [3], [4], [5], [6].

Es ergeben sich aber viele Fragen, auf welche man eindeutige Antworten finden muss.

1. Wie macht man Polymere leitfähig?
2. Auf welche Art und Weise könnte man den Widerstandwert einstellen?
3. Können leitfähige Polymere große Temperaturen standhalten?

zu 1.

Polymere sind unter normalen Bedingungen sehr gute Isolatoren. Um ein Polymer leitfähig zu machen, muss man leitfähige Partikel zugeben, z.B. Metallflocken oder Ruß. Andere Möglichkeiten bieten so genannte elektrisch selbstleitende Polymere. Letztere befinden sich noch in der Entwicklung und zeichnen sich durch hohen Preis, schwierige Verarbeitung und zurzeit sehr instabile Eigenschaften aus. Sie können daher zurzeit nicht als zuverlässige Alternative betrachtet werden. Eine Incorporation von Metallflocken, z.B. Aluminiumflocken, hat den Nachteil, dass das Metall oxidiert [8] (Silikonkautschuk weist eine um den Faktor 100 höhere Gaspermeabilität als andere organische Elastomere auf.) Der zweite Grund, der von Nachteil für metallische Füllstoffe ist, ist ein erheblicher Aufwand beim Mischungsaufbau wegen der geringen spezifischen Oberfläche [5]. Außerdem, zu Ungunsten spricht auch die hohe Leitfähigkeit der metallischen Partikel. Ein Zumischen weniger Metallflocken, das theoretisch zu größeren Widerstandswerten führen würde, würde auch mit einer stark unregelmäßigen Verteilung einhergehen und wiederum zu unerwünschten Eigenschaften führen (vgl. Kapitel 7.2).

Ruß dagegen hat viele Vorteile bezüglich seiner Eigenschaften (Leitfähigkeit, oxidiert nicht, hohe Temperaturbeständigkeit, geringe Dichte) als auch bezüglich seiner Wechselwirkung mit der Kunststoffmatrix [7]. Im nächsten Kapitel wird über das Thema ausführlich berichtet.

zu 2.

Der Widerstand lässt sich mit Hilfe von zwei Parametern relativ einfach und im breiten Bereich einstellen. Der erste ist das Verhältnis Kunststoff / leitfähige Partikel. Je größer der Anteil leitfähiger Partikeln desto geringer wird der Widerstand. Ein zweiter Parameter ist die Art der leitfähigen Partikel (Größe, Querschnittsverhältnis, Struktur usw.). Um eine vollständige Aussage treffen

zu können, muss auch z.B. die Herstellungstechnologie in Betracht bezogen werden (mehr zu dem Thema in Kapitel 5).

zu 3.

Der größte Nachteil aller Kunststoffe liegt im Vergleich zu anderen Materialien in ihrer niedrigen Temperaturbeständigkeit. Da Widerstandmaterial unter hohen thermischen Belastungen arbeitet, scheinen Silikonelastomere ein potentialer Ersatz der herkömmlichen keramischen Materialien zu sein.

3 Rußgefülltes Silikon

3.1 Einleitung

Elektrisch leitfähiges Silikon, dessen leitfähige Eigenschaften der Zugabe von Ruß zu verdanken sind, wurde als mögliche Alternative für Dämpfungswiderstände gewählt. Das Material zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- elektrisch leitfähig
- exzellente thermische Stabilität
- gute Stabilität und Flexibilität bei niedrigen Temperaturen
- hervorragende Alterungsbeständigkeit
- schwer brennbar
- schmilzt oder tropft nicht [9]

Das Material ist eine Mischung zweier ganz verschiedener Materialien, nämlich Silikonkautschuk (sehr guter Isolator) und Ruß (leitfähige organische Substanz). Für solche Materialien lassen sich die Eigenschaften im Wesentlichen anhand von Hauptkomponenten beschreiben. Sie können aber nicht alle physikalisch - chemischen Zusammenhänge eindeutig erklären. Deshalb werden im nächsten Kapitel Silikonkautschuk und Ruß näher betrachtet. Um das Material möglich genau zu beschreiben, sind die ausführlichen Analysen dieser zwei Komponenten unerlässlich.

3.2 Flüssige Silikonkautschuke

Wie schon angedeutet wurde, muss man, um das Compound möglichst genau darzustellen, zuerst auf die Ausgangsmaterialien verweisen. Die nicht leitende Phase, Matrix, aus der die leitfähige Phase dispensiert wird, basiert auf flüssigem Silikonkautschuk.

Das Wort Silikon bezieht sich auf polymeren Materialien, die als wesentliches Merkmal sich wiederholende Silizium- und Sauerstoff -Bindungen enthalten. Diese Verbindung ist wesentlich stabiler und stärker als übliche Kohlenstoff-

Kohlenstoff-Verbindungen (Tabelle 1). Darum resultiert eine besonders hohe thermische Beständigkeit.

Tabelle 1: Vergleich der Bindungsenergien von Silikonen und organischen Polymeren [10]

Bindung	Bindungsenergie in kJ/mol
Si-O	444
C-O	339
C-C	348

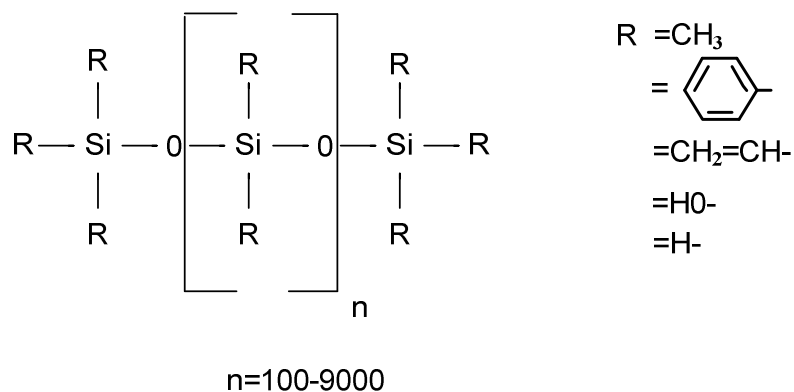


Abbildung 3: Prinzipieller Aufbau von Silikonkautschuk

Flüssigsilikonkautschuke sind Gemische aus niederviskosen Vinyl- bzw. Wasserstoff-funktionellen Polysiloxanen mit Füllstoffen und kleinen Mengen an Pt-Katalysator.

Flüssigsilikon, ähnlich wie andere Silikonmaterialien, zeichnet sich aus durch:

- thermische Stabilität,
- Tieftemperaturbeständigkeit,
- UV- und Strahlungsresistenz,
- Elastizität,
- Wasser abstoßende Oberfläche,
- exzellente dielektrische Eigenschaften,
- chemische Inaktivität und sehr geringe Giftigkeit.

In Abbildung 4 wird die Gruppe der Silikonkautschuke dargestellt.

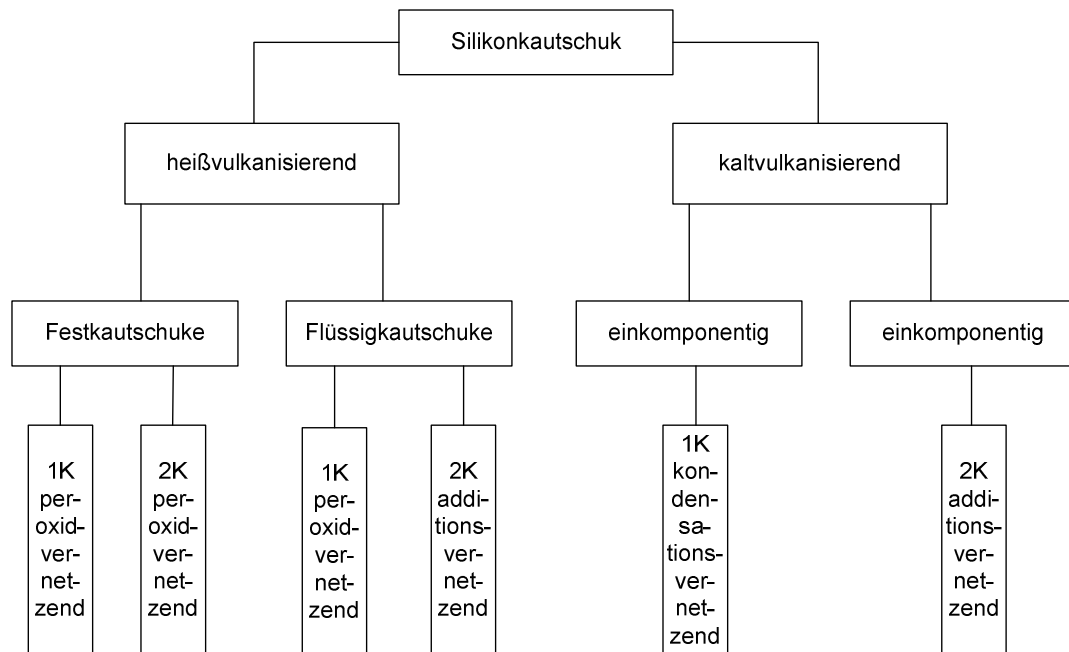


Abbildung 4: Systematik der Silikonkautschuke [11]

Wie zu ersehen ist, ist Flüssigsilikonkautschuk nur eine Möglichkeit aus der ganzen Palette der Silikonkautschuke. Hierbei kann man auch weitere Gliederungsaspekte, wie Vulkanisationstemperatur, Viskosität und Vernetzungsprinzip, erkennen.

Die von uns betrachteten Flüssigsilikonkautschuke werden nach dem Prinzip der Additionsvernetzung hergestellt. Vorteile dieses Verfahrens sind: keine Spaltprodukte und ein vorteilhaftes Produktionsverfahren (Kapitel 5). Man erhält Zweikomponenten-Flüssigsilikone, deren Zusammensetzung dadurch charakterisiert ist, dass eine Komponente Vernetzer und die Zweite einen Katalysator enthält.

Im Vergleich zu Festkautschuk weist Flüssigkautschuk geringere mechanische Eigenschaften auf, z.B. Weiterreißfestigkeit. Andere technologische Eigenschaften - niedrige Viskosität, schnelle, abspaltfreie Vernetzung, die automatisierbare Verarbeitung, übertreffen Festkautschuk. Dies führt zu einer Kostenersparnis.

3.3 Ruß

Ruß nutzt man als Füllstoff für verschiedene Zwecke, vor allem wegen seines günstigen Preises, der unproblematischen Verarbeitbarkeit, und seiner sehr guten Verträglichkeit mit dem Polymermaterial.

Die innere Struktur von Ruß wird als parakristallin bezeichnet.

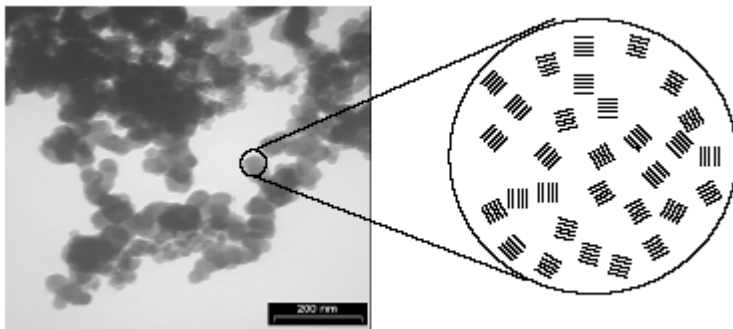


Abbildung 5: Struktur von Ruß nach [12]

Obwohl Ruß im Prinzip fast ausschließlich aus Kohlenstoff besteht (80...99,5 %), sind seine Eigenschaften stark vom Herstellungsprozess abhängig.

Ruße, die zum Erzeugen von elektrischer Leitfähigkeit in der Industrie verwendet werden, unterscheiden sich erheblich von den in normalen Schornsteinen oder im Auspuff entstehenden Ruße. Die meist angewandten Herstellungsprozesse für die technische Anwendung sind Furnace - Prozesse, Acetylenrußverfahren und Synthesegas- Prozesse. Abhängig vom Herstellungsprozess besitzt Ruß saure oder basische Oberflächengruppen. Die Gesamtkonzentration an funktionellen Gruppen kennzeichnet die Polarität sowie die Hydrophilität eines Rußes und wird in pH- Wert gemessen [13]. Die spezifische Vielfalt von Rußen leitet sich her aus folgenden Eigenschaften: Primärteilchengröße, spezifische Oberfläche, Struktur, Oberflächenchemie. In diesem Beitrag wurden so genannte hochleitfähige Ruße verwendet. Diese Ruße zeichnen sich durch sehr kleine Primärteilchengröße, sehr große spezifische Oberfläche und einen geringen Gehalt an Oberflächenoxyden (Oberflächenchemie des Rußes) aus. Für hochleitfähigen Ruß typische Eigenschaften werden in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Eigenschaften von leitfähigen Rußen

Eigenschaft	Größen- ordnung	Einheit
Primärpartikelgröße	10-100	nm
spezifische Oberfläche	> 100	m ² /g
Struktur	100-500	ml/100 g
Oberflächenchemie(Kohlenstoffgehalt)	> 99,5	%

Die spezifische Oberfläche wird durch Adsorption von Sondenmolekülen wie N₂ (BET) und Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) [14] - Analyseverfahren gemessen. Für eine Strukturschätzung wurde die Dibutylphthalat-Absorption (DBP-Absorption) eingeführt. Je höher die DBP-Absorption, desto höherwertig ist die entsprechende Rußstruktur [15]. Für die Messung der Primärpartikelgröße nutzt man Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [16].

In hochleitfähigen Rußen sind die Primärpartikel zusammengewachsen zu großen Gebilden, so genannten Aggregaten und Agglomeraten, deren Größe mit der Hilfe von Stockes Diametern angenähert wird. Die Neigung des Rußes zur Bildung großen Partikelgruppen (Aggregaten und Agglomeraten) führt zur Ausbildung räumlich ausgedehnter Stromleitungspfade [17], [18].

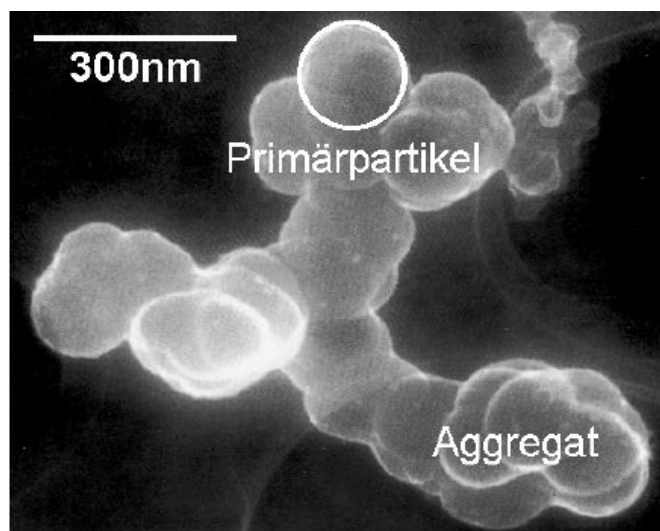


Abbildung 6: REM- Aufnahme von aggregiertem Flammruß 101 [19]

Dämpfungswiderstände werden im Anspritzverfahren hergestellt. Um das Material verarbeiten zu können, muss die Viskosität der Silikonkautschuk-

Ruß-Mischung in gewissen Grenzen bleiben. Jede Erhöhung der Konzentration des Rußes verursacht einen Viskositätsanstieg. Um einerseits die elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und andererseits technologischen Voraussetzungen zu genügen, ist es erforderlich, nicht nur normal-leitfähigen Ruß zu verwenden, sondern hochleitfähigen Ruß, wie z.B. Printex XE-2. Die Tabelle 3 listet die Eigenschaften des Ruß Printex XE- 2 der Firma Degussa auf.

Tabelle 3: Eigenschaften des Printex XE-2 [20]

Eigenschaft	Wert	Einheit
Primärpartikelgröße	30	nm
spezifische Oberfläche(BET)	950	m ² /g
Struktur (DBP-Absorption)	380	ml/100 g
pH	8	

Printex XE-2 ist ein hochstrukturierter Ruß, der durch Schwerölcracken in einem Synthesegas- Prozess (eng. Shell Gasification Process) produziert wird.

3.4 Mechanische Eigenschaften

Die Tabelle 4 zeigt die typischen Eigenschaften des fertigen Produktes.

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften von leitfähigem Silikonkautschuk

Dichte	DIN 53 479 A	g/cm ³	1,08
Shore A Härte	DIN 53 505		40
Zugfestigkeit	DIN 53 504 S2	N/mm ²	7,0
Bruchdehnung	DIN 53 504 S2	%	650
Reißfestigkeit	ASTM D 624 die B	N/mm	40

Hervorzuheben ist die geringe Dichte von 1,08 g/cm³. Dadurch sind Silikonkautschukscheiben im Vergleich zu Keramikscheiben ca. 2,5-mal leichter.

Dies hat, wie schon erwähnt, Vorzüge hinsichtlich einer leichteren Montage und einer einfacheren Konstruktion. Damit ergeben sich Kostenersparnisse und erweiterte Einsatzmöglichkeiten (z.B. in erdbebengefährdeten Gebieten).

Andere mechanische Eigenschaften, wie die Reißfestigkeit, spielen aufgrund der Tatsache, dass Dämpfungswiderstände vor allem elektrischen und thermischen Belastungen ausgesetzt sind, eine untergeordnete Rolle. Aus mechanischer Sicht verlangt nur die Härte mehr Aufmerksamkeit, weil das Material gespannt wird, und jede mögliche Verschiebung oder übermäßige Verformung vermieden werden muss. Es muss betont werden, dass die Zugabe nicht nur die elektrische Leitfähigkeit verbessert, sondern auch als Verstärkungsmittel die mechanischen Eigenschaften erhöht. Flüssigsilikonkautschuk zeichnet sich weiterhin durch eine sehr hohe Gasdurchlässigkeit aus. Die Durchlässigkeit variiert für verschiedene Gase und steigt mit der Temperatur.

3.5 Thermische Eigenschaften

Es ist wichtig die thermische Belastbarkeit des Materials der Dämpfungswiderstände genau zu kennen, da sich der Widerstand beim einmaligen Schalten (Beispiel 1), in Fällen großer Schalthäufigkeit oder bei geringen Abkühlzeiten hoch erwärmt. Die Erwärmung kann ein Überlasten des Materials und einen Ausfall des Widerstandes verursachen.

3.5.1 Messung der Wärmekapazität



Abbildung 7: Aufbau der Wärmekapazitätsmessung

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wurde mit dem Tian-Calvet-Kalorimeter vom Typ Setaram micro DSCII in Anlehnung an DIN 51007 durchgeführt.

Diese Messapparatur zeichnet sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit ($0,2 \mu\text{W}$) und Stabilität aus. Die Wärmekapazität wurde in dem Temperaturbereich $+10\dots+95^\circ\text{C}$ gemessen. Die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von $0,2 \text{ K/min}$ gesteigert. Bei 10°C und bei 95°C wurde eine isotherme Stufe von 20 min eingefügt, um die Messung möglichst genau zu machen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.

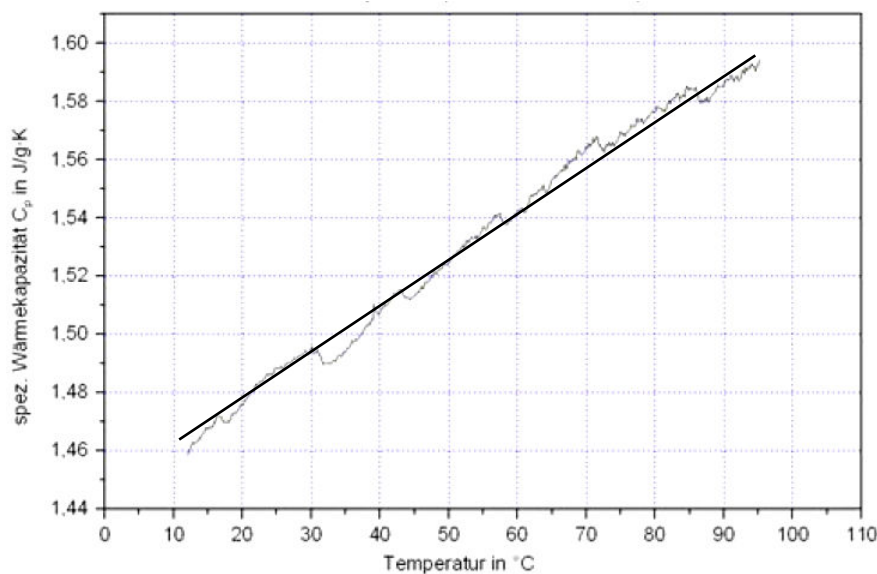


Abbildung 8: Bestimmung der Wärmekapazität

Die in Abbildung 8 dargestellte spezifische Wärmekapazität ändert sich mit der Temperatur. Dies ist für alle Materialien ganz normal. Die spezifische Wärmekapazität c_s für leitfähiges Silikonkautschuk beträgt $1,48 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ bei 20°C .

3.5.2 Messung der Zersetzungstemperatur

Die Zersetzungstemperatur (Temperatur des Zerfall der molekularen Struktur) wurde anhand einer Thermogravimetrischen Analyse mit der STA Apparatur STA 409 PC Luxx der Firma Netzsch in Anlehnung an DIN 51006 ermittelt.



Abbildung 9: Aufbau der Zersetzungstemperaturmessung

Das Material wurde dynamisch von 20 °C auf 400 °C (Abbildung 10 und 11) und von 20 °C auf 600 °C (Abbildung 10) mit 5K/Minute geheizt, wobei bei 20 °C und bei 400 °C ein isothermisches Segment je 15 Minuten durchgeführt wurde.

Leitfähiger Silikonkautschuk zeigte keinen Materialverlust bis 242 °C. Ab dieser Temperatur beginnt der Zersetzungsprozess. Ein drastischer Materialverlust ist aber erst ab ungefähr 350 °C zu beobachten.

Die ersten Massenverluste sind auf thermische Verdampfung von Komponenten, die einen niedrigen Siedepunkt haben, zurückzuführen. Der wesentliche Anteil dieser Komponenten sind als Überreste vom Herstellungsprozess im Material vorhanden. Dies konnte durch das Evakuieren im Zusammenhang mit REM und Magnetronspattern nachgewiesen werden. Die beobachtete thermische Zersetzung ab 350 °C stimmt überein mit den Forschungsergebnissen in [21].

Da bei der Temperatur von 600 °C Silikonkautschuk vollständig durch den Zersetzungsprozess abgebaut wird, könnte die endgültig verbleibende Masse als indirekte Methode zur Bestimmung der Partikelkonzentration dienen. Hervorzuheben ist, dass die thermische Beständigkeit von mit Ruß gefülltem Silikonkautschuk besser ist als die von ungefülltem Silikonkautschuk [21]. Dies ist von großer Bedeutung wegen der hohen thermischen Belastung, der Dämpfungswiderstände ausgesetzt sind.

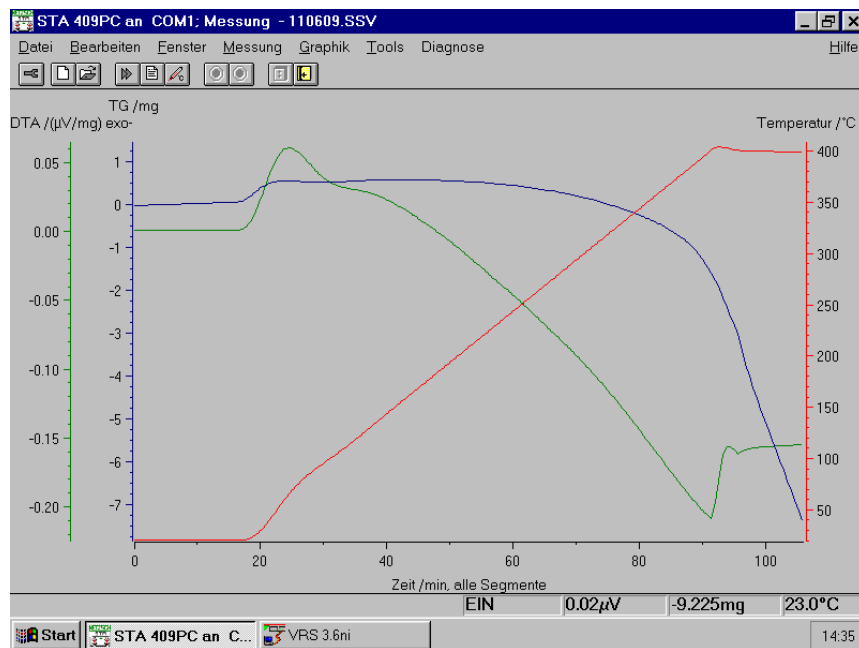


Abbildung 10: Thermogravimetrische Analyse von 20°C auf 400°C

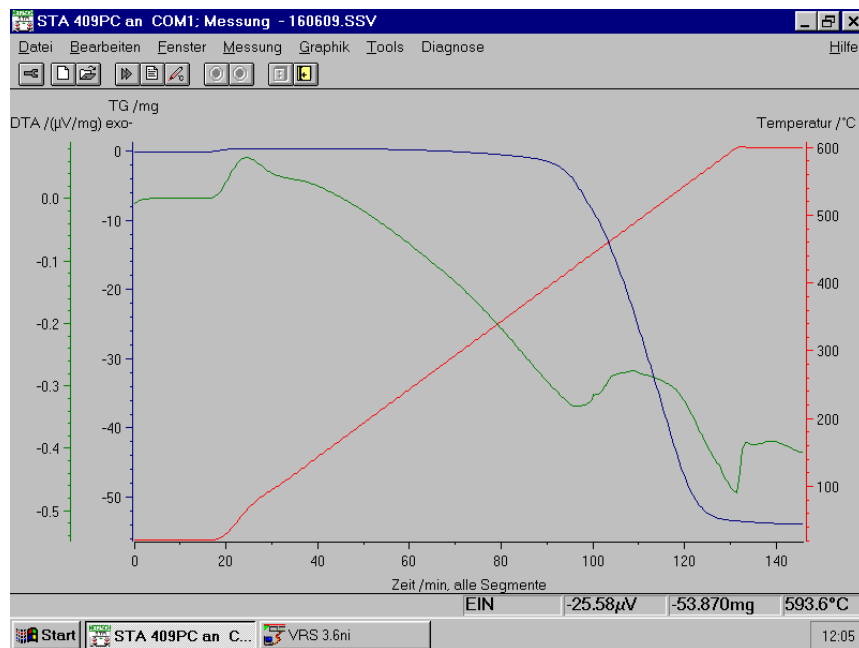


Abbildung 11: Thermogravimetrische Analyse von 20°C auf 600°C

3.5.3 Wärmeausdehnungskoeffizient

Der Wärmeausdehnungskoeffizient muss bekannt sein, um die Ausdehnung des Materials bei höheren Temperaturen während des Einspritzvorgangs zu berücksichtigen.

Da das Material der Dämpfungswiderstände sich während des Stromflusses erwärmt, kommt es auch unvermeidlich zur Ausdehnung, die in der Konstruktion berücksichtigt werden muss.

Laut Hersteller beträgt der Längenausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = (2,0 \dots 2,5) \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$$

Dieser Wert, der auch für Kunststoffe als sehr groß anzusehen ist, beeinflusst stark die elektrischen Eigenschaften des Materials (Widerstandsänderung durch PTC-Effekt) [22].

Zum Vergleich hat das Material aus keramisch gebundenem Kohlenstoff einen Längenausdehnungskoeffizient im Bereich von $(4,0 \text{ bis } 10) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Der Längenausdehnungskoeffizient ist also zwei Größenordnungen kleiner als der von leitfähigem Silikonkautschuk.

3.6 Elektrische Eigenschaften

3.6.1 Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes

Laut Herstellerangabe beträgt der spezifische elektrische Widerstand von leitfähigem Silikonkautschuk $45 \text{ } \Omega \text{ cm}$.

Die Kontroll-Messung wurde in Anlehnung an DIN 53482 durchgeführt. Die zugeführte elektrische Leistung führt zu einer Erwärmung der Probe. Dies kann den elektrischen Widerstand merklich ändern. Deshalb darf die Leistungsaufnahme der Probe nicht den Wert $0,1 \text{ W/cm}^3$ überschreiten.

Da hier ein rußgefülltes elastisches Elastomer verwendet wird, bei dem der elektrische Widerstand vom Anpressdruck der Elektroden abhängig ist, und der spezifische elektrische Widerstand unter $10^6 \text{ } \Omega \text{ cm}$ liegt, wurde das Potentialmessverfahren angewendet.

Einfluss der Feldstärke

Wie schon in [17], [37], [38] dargestellt wurde, zeigen mit leitfähigen Partikeln gefüllte Kunststoffe eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der elektrischen Feldstärke. Je größer die elektrische Feldstärke ist, desto größer ist auch die elektrische Leitfähigkeit. Diese Abhängigkeit ist besonders ausgeprägt für relativ hochohmige Compounds (unterhalb der Perkolationschwelle), wo eine quantenmechanische Elektronenleitung stattfindet. Eine Nichtlinearität ist im Bereich geringer elektrischer Feldstärke zu beobachten [40].

Im überperkolativen Bereich (hochleitfähige Compounds) ist keine signifikante Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der elektrischen Feldstärke festzustellen [39]. Diese Feldstärkeunabhängigkeit ist bedingt durch den galvanischen Kontakt der Rußpartikel im überperkolativen Bereich.

3.6.2 Leitfähigkeitsmechanismen

Die Leitfähigkeit von mit Ruß angereichertem Silikonkautschuk ist vor allem von der Konzentration des Rußes abhängig. Diese Abhängigkeit ist stark nichtlinear. Ähnlich wie andere leitfähige Kunststoffe zeichnet sich Silikonkautschuk zunächst durch einen geringfügigen Leitfähigkeitsanstieg mit steigendem Rußanteil aus, bis bei einer kritischen Konzentration die Leitfähigkeit

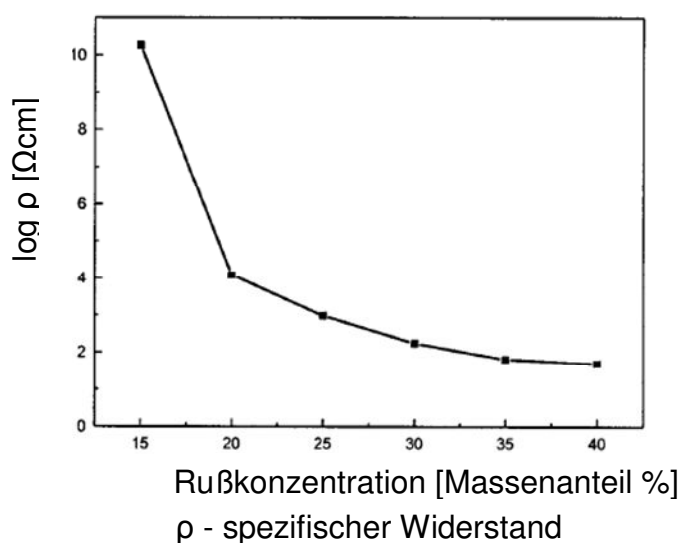


Abbildung 12: Elektrischer Widerstand von Silikonkautschuk in Abhängigkeit von der Rußkonzentration [41]

drastisch steigt. Nach Erreichen der kritischen Konzentration führt eine weitere Zugabe von Ruß zu praktisch keiner Zunahme der Leitfähigkeit (Abbildung 12).

Da auch andere Faktoren auf die elektrischen Eigenschaften einen Einfluss haben, z.B. die Eigenschaften von Ruß und der Polymermatrix, die Herstellungstechnologie [23], [42], [43] usw., ist die genaue Bestimmung dieser Charakteristik sehr kompliziert. Die starke Nichtlinearität zwischen der Leitfähigkeit und der Rußkonzentration kann nur als Folge zweier verschiedener physikalischer Prozesse erklärt werden, nämlich dem Tunneleffekt und dem Perkolationseffekt.

3.6.2.1 Theorie des quantenmechanischen Tunnelns (engl. Quantum Mechanical Tunneling)

Solange die Rußkonzentration nur einen sehr geringen Bruchteil der gesamten Materialmasse bildet, geschieht der Elektronen-Transport durch so genanntes Tunneln. Wenn leitfähige Partikel, deren Abstand groß im Vergleich zur atomaren Dimension ist, sich in einer isolierenden Kunststoffmatrix befinden, ist der Widerstand des Materials durch die Widerstandsgröße des Kunststoffes bestimmt [18]. Ist der Abstand zwischen den Partikeln jedoch sehr klein ($< \text{ca. } 10 \text{ nm}$), können die Elektronen unter Spannungsbeanspruchung den Kunststoff „durchdringen“. Dies wird als Tunneln bezeichnet. Das Tunneln ist ein quantenmechanischer Prozess, bei dem die Elektrowellenfunktion nicht vollständig komplett innerhalb der Potentialbarriere begrenzt ist. Ein kleines Ende liegt außerhalb der Barriere. Infolge des Vorhandenseins dieser Enden penetriert ein kleiner Bruchteil der gesamten Elektronen die Barriere und erreicht die nächsten Rußagglomerate [44], [45].

Diese elektrisch nichtlineare Elektronenleitung nimmt mit der Spannung zu. Je niedriger die Konzentration des Rußes und je höher die Temperatur und die Spannung sind, desto stärker ist eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz zu beobachten. In [46], [47] wurde gezeigt, dass dem dominanten Leitfähigkeitsmechanismus ein quantenmechanisches Tunneln unter Mitwirkung von thermischer Fluktuation überlagert wird. Diese Fluktuation beeinflusst also die Elektronenleitung und führt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit des Tunnelns.

3.6.2.2 Theorie der Perkolation

Mit der Zunahme der Konzentration leitfähiger Partikel kommen die einzelnen Partikel miteinander in Kontakt. Dies führt zur Formation leitfähiger Pfade im Compound. Infolgedessen fällt der Widerstand sprunghaft um viele Größenordnungen. Die Füllstoffkonzentration, ab welcher dies geschieht, wird als Perkolationsschwelle bezeichnet [48]. Nach dem Überschreiten der Perkolationsschwelle bilden die Füllstoffpartikel idealerweise einen galvanischen Kontakt über nahezu das gesamte Volumen. Das Basispolymer dient nur noch als Bindemittel, welches die Zwischenräume des Füllstoffvolumens ausfüllt [49]. Ein weiterer Anstieg der Füllstoffkonzentration bedingt jedoch nur noch ein geringfügiges Absinken des elektrischen Widerstandes (Abbildung 13).

Der Perkolationsschwellenwert hängt stark von vielen Faktoren ab [6], [13], [18], [50]. Zu den wichtigsten gehören: die Größe, das Querschnittsverhältnis, die Struktur, die Verteilung, die Oberflächenrauigkeit der leitfähigen Partikel und der Kunststoffmatrix. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren ist die präzise Einstellung der Perkolationsschwelle sehr schwierig.

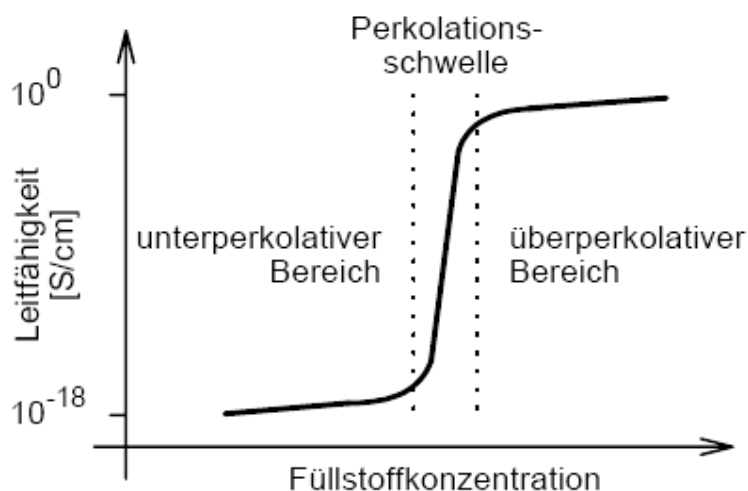


Abbildung 13: Leitfähigkeit eines Polymerwerkstoffes mit leitfähigem Füllstoff als Funktion der Füllstoffkonzentration (prinzipieller Verlauf) [51]

3.6.3 Widerstands-Temperatur-Charakteristik

Um eine Aussage über das Verhalten des leitfähigen Silikonkautschuks als Widerstand machen zu können, wurde eine konstante 220 V-Wechselspannung angelegt. Im Laufe der Zeit erwärmte sich das Material aufgrund der Ohmschen Erwärmung. Dabei wurde eine Änderung des Widerstandes beobachtet.

Es ist bekannt, dass mit metallischen Partikeln gefüllte Kunststoffe durch den PTC-Effekt (eng. positive temperature coefficient) beeinflusst werden. Das heißt, der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur zu. Da Silikonkautschuk, ebenso wie Widerstände aus Keramik, mit Kohlenstoff gefüllt ist, steigt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, d.h. es wäre der NTC-Effekt (eng. negative temperature coefficient) zu erwarten. Um festzustellen, welcher Effekt während einer stationären Stromführung auftritt, wurden gleichzeitig Spannung, Strom und Temperatur gemessen. Der Widerstandswert wurde aus den gemessenen Spannungen und Strömen ermittelt. Das Material erwärmt sich wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit am schnellsten an der Oberfläche. Es war jedoch keine Methode verfügbar, die Temperatur während der Stromführung genau und ohne irgendwelche Störung direkt zu messen. Deshalb wurde die Temperatur näherungsweise mit Hilfe

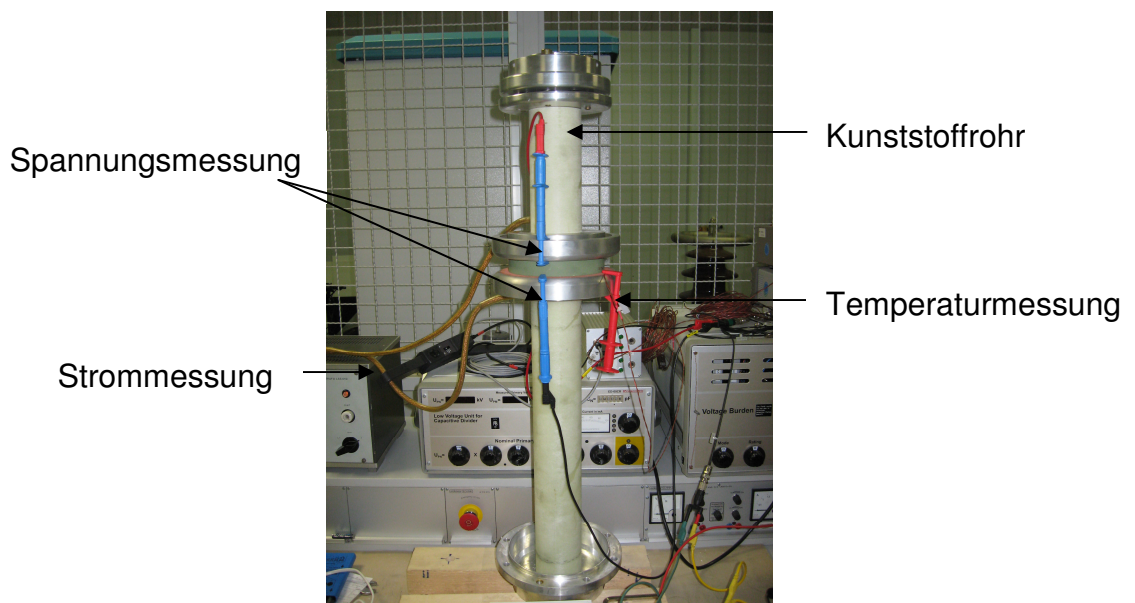


Abbildung 14: Messung des elektrischen Widerstandes bei Netzspannung

des Thermoelements Pt 100 ermittelt. Um die Einflüsse von Aluminiumscheiben, die als großer Radiator wirken, zu vermeiden, musste der Aufbau geändert werden. Anstatt der Aluminiumscheiben wurde ein Rohr aus Kunststoff verwendet (siehe Abbildung 14).

Die Änderung des Widerstandes als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 15 dargestellt.

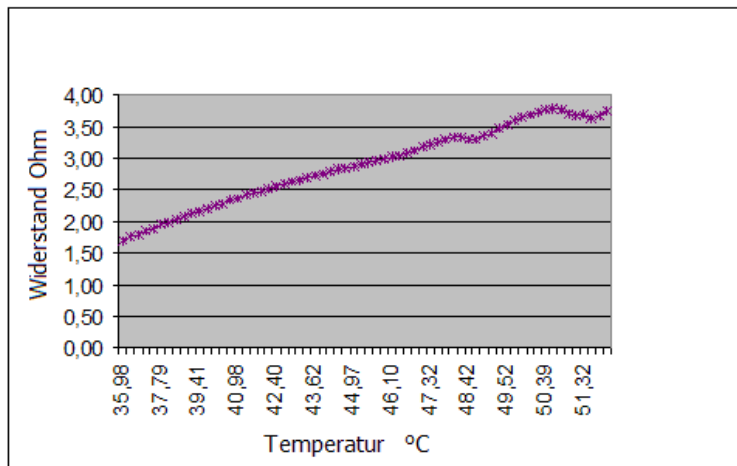


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur für leitfähigen Silikonkautschuk

Als Vergleichsprüfung wurde die Widerstand-Temperatur-Kurve nach der gleichen Prozedur für den Widerstand aus keramikgebundenem Kohlenstoff ermittelt (siehe Abbildung 16).

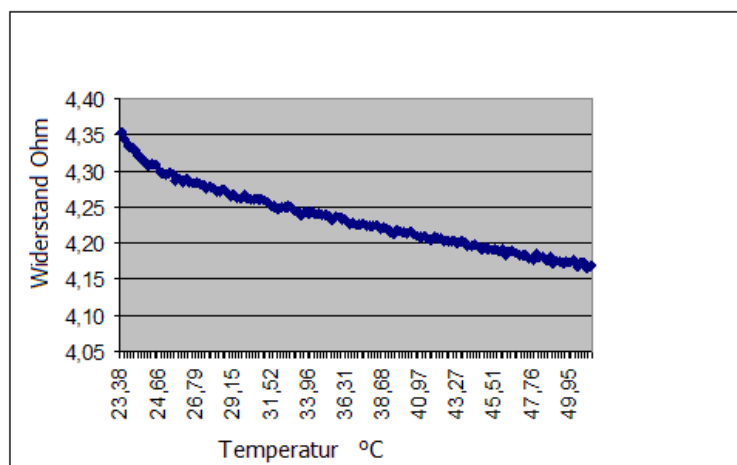


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur für keramisch gebundenen Kohlenstoff

Wie an den dargestellten Kurven zu erkennen ist, haben beide Materialien ganz unterschiedliche Eigenschaften. Bei Silikonkautschuk wirkt der PTC-Effekt, während bei keramisch gebundenem Kohlenstoff der NTC-Effekt auftritt. Der thermische Einfluss auf die Leitfähigkeit des keramisch gebundenen Kohlenstoffs wurde bereits in Kapitel 2.2 behandelt und wird hier nicht näher betrachtet.

Als Ursache für den PTC-Effekt in leitfähigen Kunststoffen gibt es folgende Erklärung. Aufgrund der Vergrößerung der Abstände zwischen den leitfähigen Partikeln (Kunststoffe zeichnen sich durch große Wärmeausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu den darin enthaltenen leitfähigen Partikeln aus) kommt es während der Erwärmung zum Unterbrechen leitfähiger Pfade und dadurch zu einer Zunahme des Materialwiderstands (Abbildung 17) [8], [52], [53].

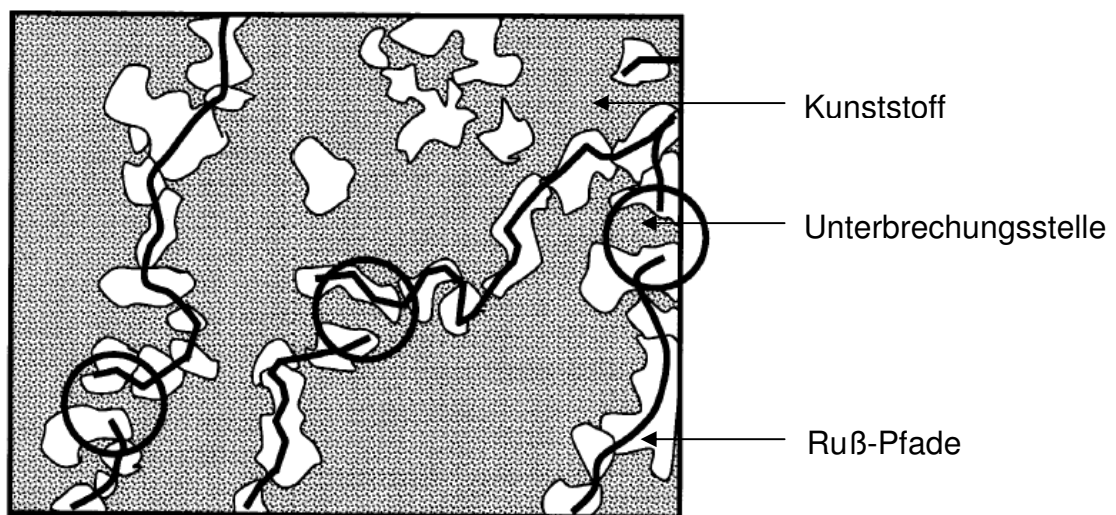


Abbildung 17: Unterbrechung der Leitfähigkeit von Ruß-Pfaden durch die Wärmeausdehnung des Kunststoffes

In leitfähigem Silikonkautschuk ist also der Prozess der Wärmeausdehnung ausgeprägter als NTC-Effekt in Kohlenstoff.

Der PTC-Effekt ist abhängig vom Wärmeausdehnungskoeffizienten nach [54], [55] also von der Wechselwirkung zwischen Kunststoff und Ruß. Je größer der Wärmeausdehnungskoeffizient und je schwächer die Interaktion zwischen Kunststoff und Ruß ist, desto ausgeprägter ist der PTC-Effekt. Das beschriebene Verhalten des Materials ist stationär.

Stationäre Temperaturverteilung

Der PTC- Effekt wird durch den Temperaturanstieg im Silikon verursacht. Daher wird eine Information über die Temperaturverteilung benötigt, um zu ermitteln, ob sich das Material gleichmäßig erwärmt. Zum Messen der Verteilung der Oberflächentemperatur direkt nach der stationären Strombelastung wurde die Scheibe aus dem Versuchsaufbau entfernt. Die Messung der Oberflächentemperatur erfolgte mit der Wärmebildkamera testo 880-1. Um eine Beeinflussung durch die Anpresskraft und die Elektrodengeometrie auszuschließen, wurden vier Messungen durchgeführt, wobei die Scheibe jeweils um 90 Grad gedreht wurde. Damit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse erzielt werden kann, musste die Scheibe nach jeder Messung auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Aus diesem Grund wurde nur eine Messung pro Tag durchgeführt. In der Abbildung 18 sind unabhängig von der Scheibenposition große Temperaturunterschiede zu sehen, wobei die höchste Temperatur in der Mitte des Kreisrings (Hohlzylinders) auftritt.

Für die Darstellung des Temperaturprofils wurden im Querschnitt entlang der Linie P Temperaturwerte veranschaulicht. Während der Stromerwärmung der Scheibe war ein Rohr aus Kunststoff in der Kreisringmitte montiert. Daher sind in der Scheibenmitte „kalte Stellen“ zu sehen. Im zentralen Bereich der Scheibe kommt es zur größten Erwärmung. Wegen der Kühlung durch die Elektrode tritt am inneren Rand der Kreisscheibe ein wesentlich schwächerer Temperaturanstieg auf.

Die dargestellten starken Temperaturunterschiede weisen auf starke Widerstandunterschiede hin, wobei heißere Stellen einen höheren Widerstand aufweisen. Eine ähnliche Messung wurde auf der Keramikscheibe durchgeführt. Die Abbildung 19 veranschaulicht, dass bei der Keramikscheibe solche Temperaturunterschiede nicht auftreten

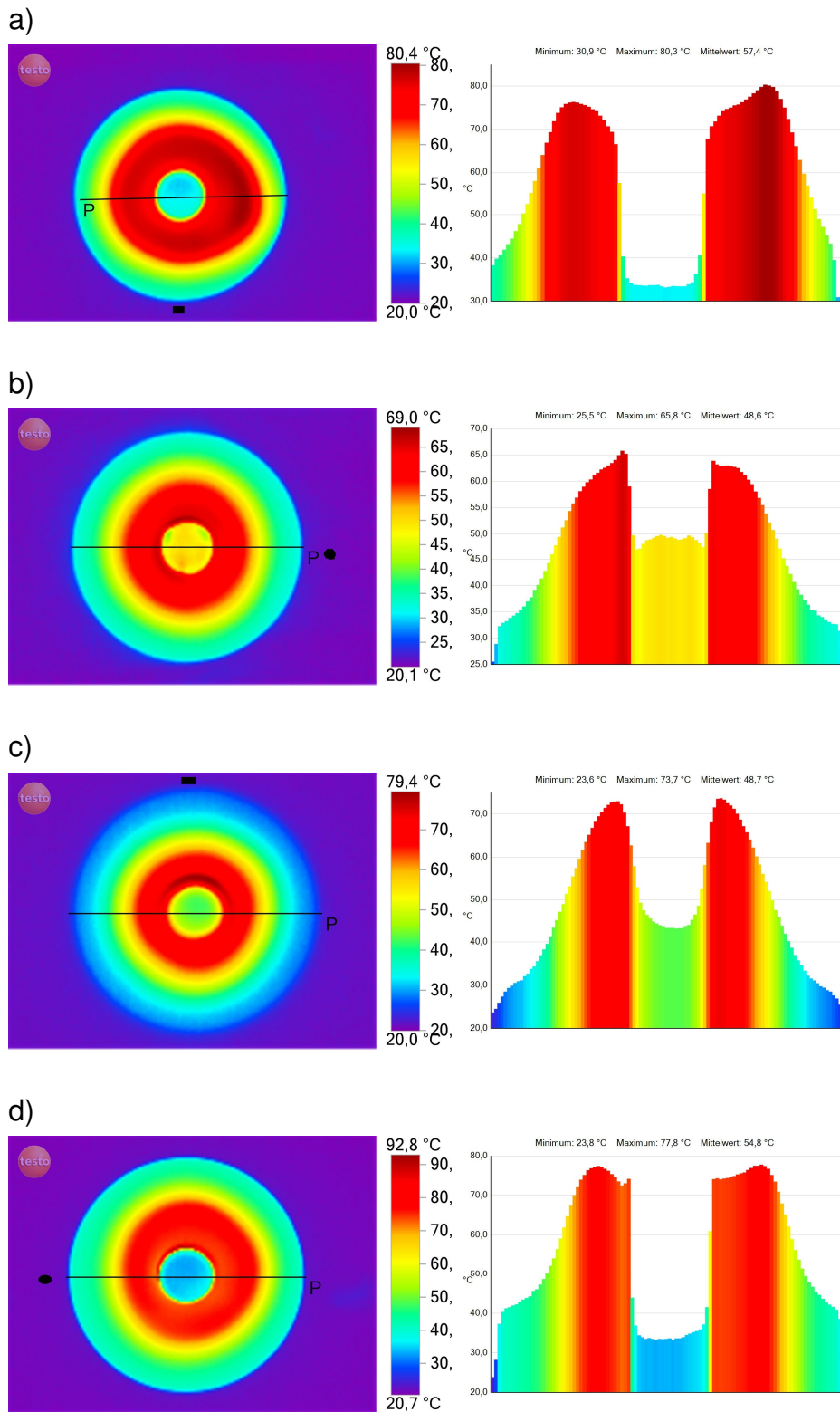


Abbildung 18: Temperaturverteilung an der Oberfläche der leitfähigen Silikonkautschukscheibe

- a) 0 Grad Position
- b) 90 Grad Position
- c) 180 Grad Position
- d) 270 Grad Position

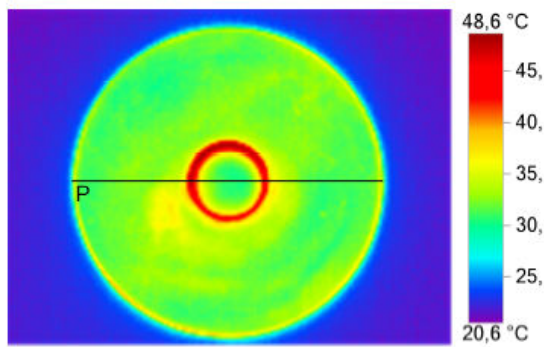


Abbildung 19: Temperaturverteilung an der Oberfläche der leitfähigen Keramik-scheibe

Die inhomogene Erwärmung des Silikonkautschukmaterials führt zu einem starken Anstieg des Widerstands und des elektrischen Feldes im zentralen Bereich. Wenn das elektrische Feld die Durchschlagfestigkeit überschreitet, wird das Material zerstört [56], [57].

Durch die unregelmäßige Temperaturverteilung lässt sich auch der Temperaturanstieg erklären, der nach der Unterbrechung des Stromes während der PTC- Messung beobachtet wurde. Der spätere Temperaturanstieg wird durch die langsame Ausbreitung der Wärme aus dem zentralen Bereich infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Silikonkautschuks verursacht.

Da unsere Widerstände zur Dämpfung transienten Vorgänge vorgesehen sind, wurden sie in praktischen Versuchen mit Stromimpulsen von bis zu 15 ms Dauer belastet. Diese stationäre Betrachtung diente dazu, um das Verhalten des Materials bei erhöhten Temperaturen als Folge einer Stromführung sowie die Änderungen des Widerstands mit der Temperatur zu ermitteln.

4 Elektrische Kontaktierung

4.1 Einleitung

Unter elektrischer Kontaktierung versteht man das Vorhandensein eines elektrischen Kontaktes. Die Definition „Elektrischer Kontakt“ beschreibt laut VDE 0660/12.52 einen Zustand, der durch die stromführungsfähige Berührung zweier Bauteile entsteht. Ein elektrischer Kontakt ist also eine Übergangsstelle zwischen Materialien, die leitfähig sind. Um die elektrische Kontaktierung beschreiben zu können, wurde eine Reihe von Begriffen eingeführt. Da der elektrische Kontakt im Allgemeinen auf einem Metall/Metall-Kontakt beruht, lassen sich die Begriffe zur Beschreibung dieses Zustandes einfach erklären. Zuerst wird der Metall-Metall-Kontakt erläutert.

Um die elektrischen Eigenschaften bestimmen zu können, muss die unvermeidliche Kontaktstelle zwischen den Elektroden und dem Material berücksichtigt werden. Wird dieser Kontaktübergang vernachlässigt, sind alle elektrischen Messungen mit einem größeren Messfehler verbunden [23]. Außerdem muss ein sicherer elektrischer Stromübergang geschaffen werden, um eine reproduzierbare Nutzung zu gewährleisten. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, wird ein allgemeines Kontaktierungsmodell und unter Berücksichtigung spezifischer Besonderheiten ein leitfähiges Kontaktierungsmodell für eine Silikonkautschuk-Metallelektroden-Verbindung vorgestellt.

4.2 Metall-Metall Kontakt

Die Oberfläche von Festkörpern ist im physikalischen Sinne stets rau. Das bedeutet, dass die Zahl der Kontaktierungsstellen begrenzt ist. Zur Begrenzung der elektrischen Berührung tragen auch aufgebrachte Fremdschichten bei [26], [24]. Diese Fremdschichten können bei entsprechender Kontaktkraft partiell zerstört werden. In Abbildung 20 ist eine Kontaktanordnung mikroskopisch dargestellt.

Die scheinbare Kontaktfläche A_S ist eine theoretische Fläche, auf der eine Berührung stattfinden kann. Die tragende Kontaktfläche A_t hingegen ist die Summe aller mikroskopischen Berührungsflächen $A_t = \sum A_{t-i}$. Sie ist der Teil

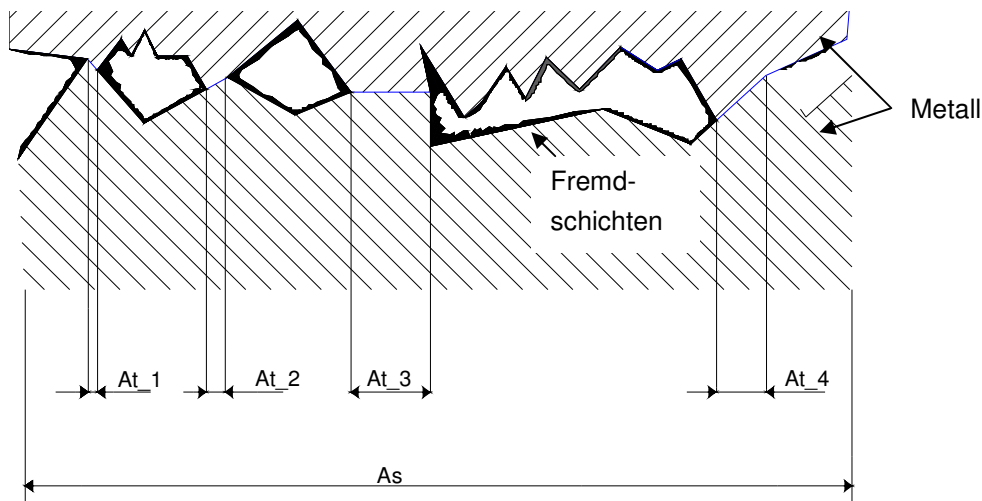


Abbildung 20: Schematische Darstellung eines Metall-Metall Kontaktes

der scheinbaren Kontaktfläche, die die Kontaktkraft aufnimmt. Von der tragenden Kontaktfläche ist zu unterscheiden die so genannte wirksame Kontaktfläche A_w . Die wirksame Kontaktfläche A_w setzt sich aus der Vielzahl der Einzelflächen (a-spots) zusammen, durch die der Strom fließt [27]. Der Anteil der wirksamen stromtragfähigen Berührungsflächen an der scheinbaren Kontaktfläche (A_w/A_s) ist sehr klein. Da der Übergang des Stroms zwischen zwei Kontakten nur in den Mikroflächen der wirksamen Kontaktflächen erfolgen kann, entsteht der Engewiderstand R_{EW} als Folge der Einschnürung der Stromlinien [25]. Fremdschichten verursachen einen zusätzlichen Widerstandsanstieg – den Fremdschichtwiderstand R_F . Aus diesen beiden Widerständen setzt sich der Kontaktwiderstand R_K zusammen, der einen wesentlichen Beitrag zum gesamten Materialwiderstand leistet:

$$R_K = R_{EW} + R_F$$

Gl. 4-1

4.3 Metall-Silikonkautschuk Kontakt

Obwohl der Kontakt zwischen Metall und leitfähigem Kunststoff im Prinzip mit dem Metall-Metall-Kontakt vergleichbar ist, bestehen auch wesentliche Unterschiede. Der Kontakt Metall-leitfähiger Kunststoff weist ähnliche Rauheiten wie ein Metall-Metall-Kontakt auf. Die Rauheiten sind vor allem bedingt durch den Herstellungsprozess. Dank der Rasterelektronmikroskopie lässt sich dies genau beobachten (REM Aufnahme Abbildung 21). Die erkennbaren spezifi-

schen Rillen unterscheiden sich nicht von der Oberflächengegebenheit einer Metallmatrix, in die der Silikonkautschuk gespritzt worden ist.

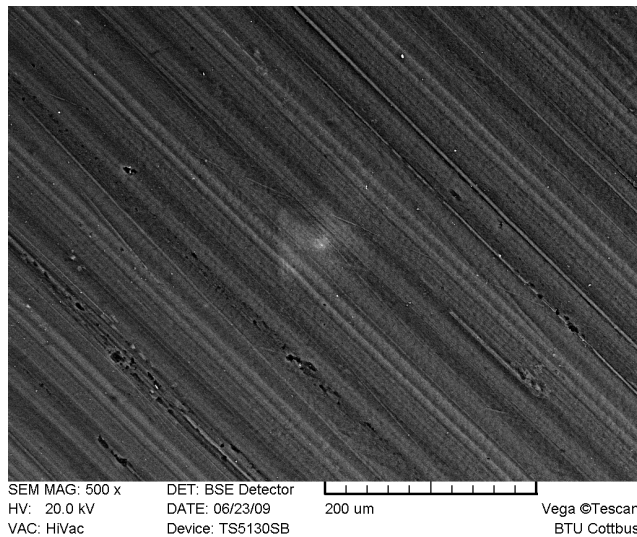


Abbildung 21: REM Aufnahme von leitfähigen Silikonkautschuk

Da das aus leitfähigem Kunststoff bestehende Kontaktstück eine geringere Härte als Metall besitzt, ist es möglich, dass das metallische Kontaktstück in die weiche Oberfläche des Kunststoffes eindringt und dabei mit den leitfähigen Füllstoffteilchen in Kontakt kommt. Dies führt zu einem größeren wahren Anteil an der Berührungsfläche. Was sich aber vom Metall-Kunststoff-Compound unterscheidet, ist die Tatsache, dass die Stromführung nur an den Stellen stattfinden kann, wo das Metall mit einem leitfähigen Partikel in Kontakt kommt. Das ist aber nicht ausreichend. Das leitfähige Partikel muss auch ein Anfang der leitfähigen Bahn sein, dessen Ende Kontakt mit einer zweiten Metall-Elektrode hat. Dabei muss die Fremdschicht berücksichtigt werden. Da im Fall eines Metall-Kunststoff-Compounds die Fremdschicht an der Metalloberfläche durch die Presskraft nicht zerstört werden kann, sollte die Metalloberfläche möglichst frei von Fremdschichten (Verschmutzung, Oxidationsprodukte) sein.

Die Ursache für die Deckschicht an der Oberfläche des Kunststoffes ist, dass auf der Oberfläche des Kunststoffes eine andere chemische Struktur als im Inneren der Hauptstruktur besteht. Hier handelt es sich vor allem um leichte und kleine amorphe Teile des Kunststoffes, die an die Oberfläche entweichen.

Das schematische Model eines Metall-leitfähigen-Kunststoff-Kontakts nach [28] ist in Abbildung 22 dargestellt.

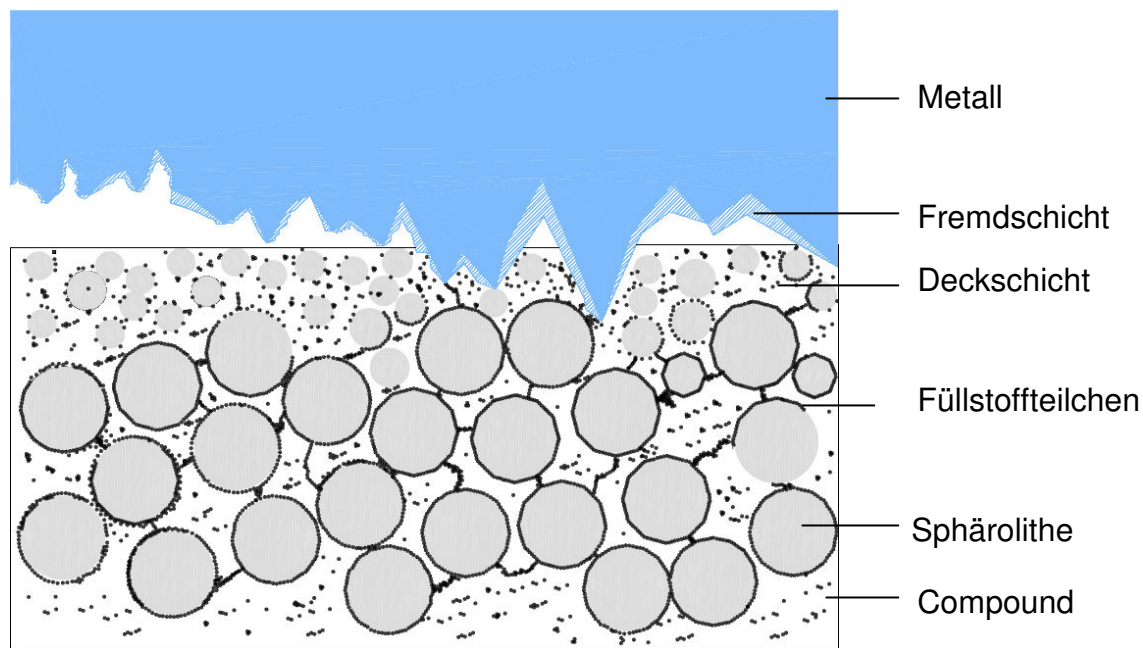


Abbildung 22: Metall-gefüllter-Kunststoff-Kontakt

Zusätzlich zu beachten ist im Fall des leitfähigen Silikonkautschuks die Migration von niedermolekularen Bestandteilen an die Oberfläche (der sog. Hydrophobie-Transfer) sowie die Tatsache, dass der Silikonkautschuk „Fussel, Staub usw.“ anzieht.

4.4 Abschätzung der wahren Berührungsfläche

In Abbildung 23 ist die Methode zur Abschätzung der wahren Berührungsfläche dargestellt. Da die wahre Berührungsfläche den Kontakt zwischen leitfähigen Partikeln bzw. deren Agglomeraten herstellt, und deren Größe im nm-Bereich liegt, ist die Abschätzung nur mit Hilfe der REM möglich (Anhang 4). Anhand der REM-Aufnahme wurde im Programm VEGA TC berechnet, dass der Anteil des Rußes an der gesamten Materialoberfläche unter 0,1% liegt.

Bei dieser Betrachtungsweise wird angenommen, dass die wahre Berührungsfläche größer als die Materialdicke ist, sodass das elektrische Strömungsfeld als homogen betrachtet werden kann.

Das Ergebnis ist ein angenährter Wert. Wie schon erwähnt wurde, muss für die Abschätzung der wahren Berührungsfläche, dargestellt im Kapitel 4.5,

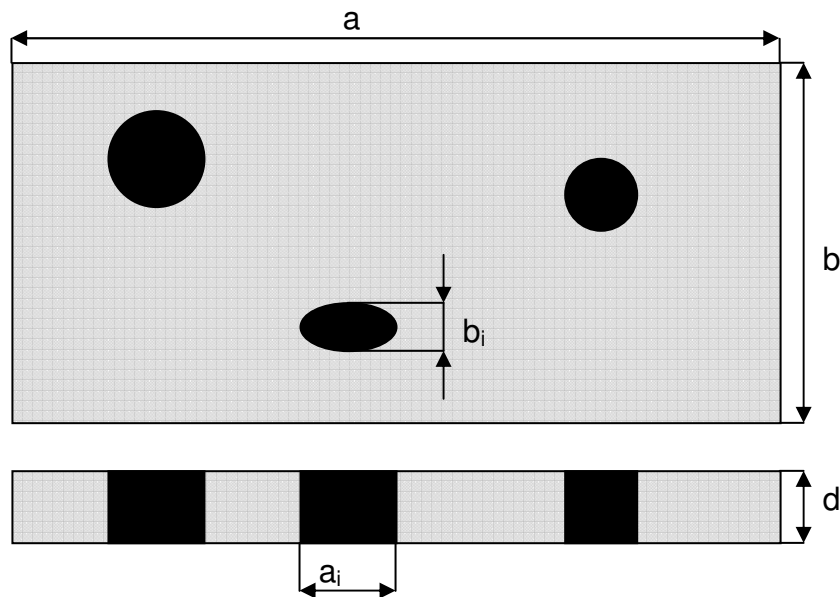


Abbildung 23: Abschätzung der wahren und scheinbaren Kontaktfläche

scheinbare Kontaktfläche

$$A_S = a \cdot b$$

wahre Berührungsflächen

$$A_T = \sum A_{Ti}$$

a_i, b_i - Abmessungen einer wahren Berührungsfläche

d- Compounddicke

eine mikroskopische Betrachtung angestellt werden, wobei die angebrachte Druckpresskraft und die daraus resultierende Vergrößerung der Berührungsfläche durch plastische Verformung zur Geltung kommt. Nach [29] besteht der folgende Zusammenhang zwischen wahrer Berührungsfläche und Kontaktkraft:

$$A_T = \frac{F_K}{(0,5 \dots 0,7) \cdot H_B} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Die wahre Berührungsfläche ist also proportional zu Presskraft: $A_T \sim F_K$.

4.5 Mikroskopische Kontaktrauheiten, makroskopische Kontaktunebenheiten

Wie in [30] gezeigt wurde (Anhang 1), verliert die Gleichung 4-2 ihre Gültigkeit, wenn die Elektroden makroskopische Unebenheiten aufweisen, z.B. wenn die Elektroden konvex bzw. konkav sind - Abbildung 24. Dann kann nicht von einer rein plastischen Verformung ausgegangen werden ($A_T \sim F_K$ verliert seine Gültigkeit), und die Größe der wahren Berührungspunkte steigt nicht mehr mit der Presskraft an. Bei einer solchen Situation wird eine Abnahme des Anteils der wahren Berührungsfläche an der scheinbaren Kontaktfläche selbst bei Zunahme der scheinbaren Kontaktfläche beobachtet.

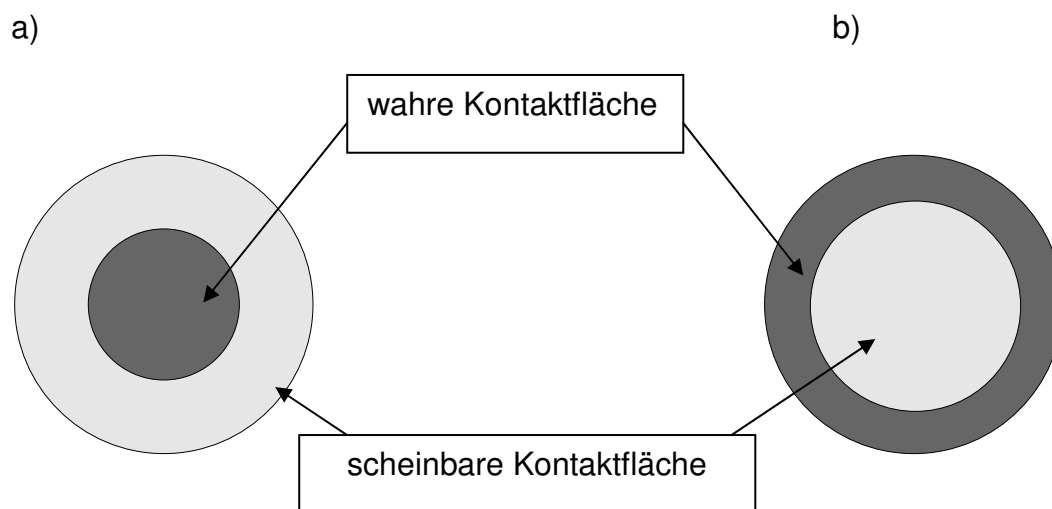


Abbildung 24: Darstellung der Kontaktfläche

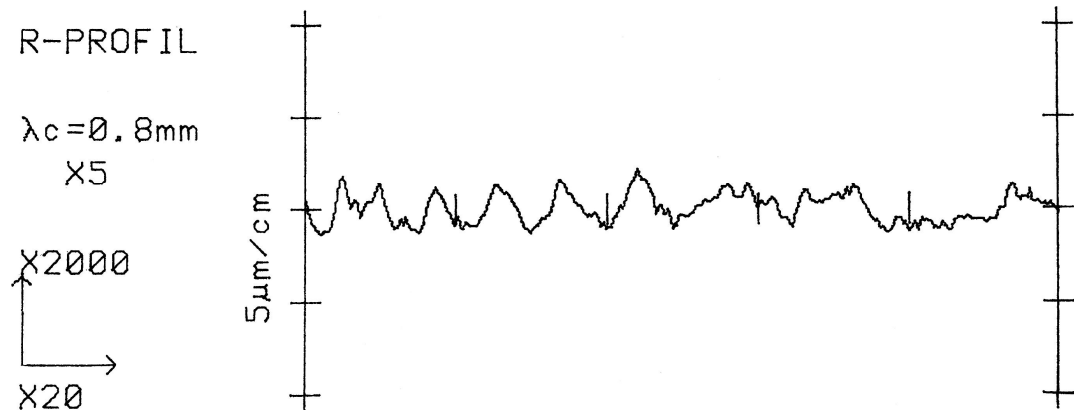
- a) konvexe Elektrode
- b) konkave Elektrode

Aus diesem Grund wurde eine mikroskopische Betrachtung der Rauigkeit der Oberfläche der Elektroden und der makroskopischen Unebenheiten durchgeführt.

Für die mikroskopische Betrachtung wurde ein Profilometer der Firma Mitutoyo eingesetzt (Anhang 2).

Die Ergebnisse der Messung der Rauigkeit der Oberfläche einer Elektrode aus Aluminium und einer Elektrode mit aufgespritztem Kupfer sind in Abbildung 25 dargestellt.

a)



b)

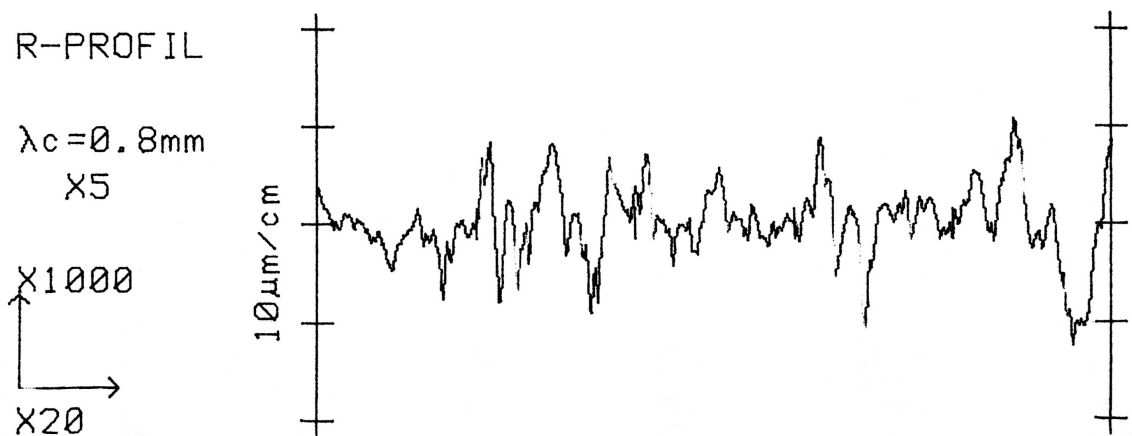


Abbildung 25: Rauigkeitsverlauf

a) Aluminiumelektrode

b) Kupferelektrode

Die Kupferelektrode zeichnet sich durch wesentlich größere Oberflächenrauheit aus. Der Mittelwert der Rauheit der Oberfläche der Kupferelektrode beträgt $2,9 \mu\text{m}$. Demgegenüber beträgt er bei der Aluminelektrode nur $0,7 \mu\text{m}$. Die großen Rauheitsunterschiede beeinflussen die Kontakteigenschaften stark. Entsprechend der Darstellung des Silikon-Metall-Kontaktierung-Modells (Kapitel 4.3), verursachen eine größere Rauheit und die elastischen Eigenschaften des Silikonkautschuks einen Anstieg der Kontaktstellen und gewährleisten eine bessere Kontaktierung.

Für die makroskopische Betrachtung wurde eine 3D-CNC-Koordinatenmeßmaschine ZEISS ECLIPSE (siehe Anhang 3) verwendet.

Die Messung wurde entlang der x- und y- Achsen durchgeführt (Abbildung 26).

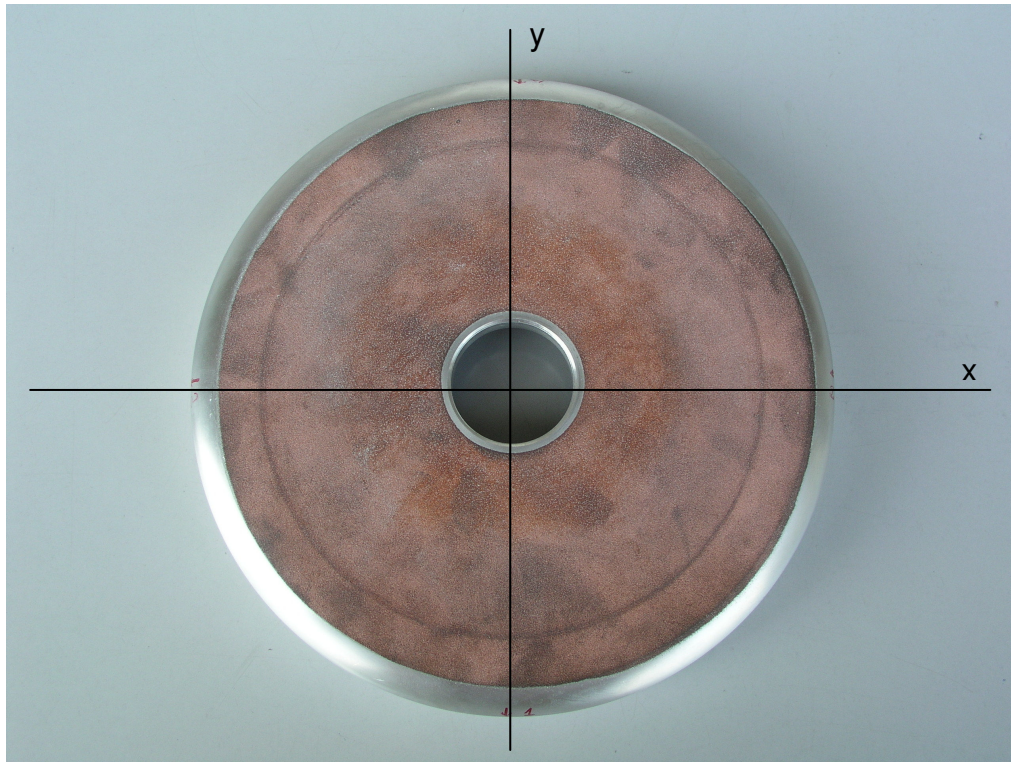
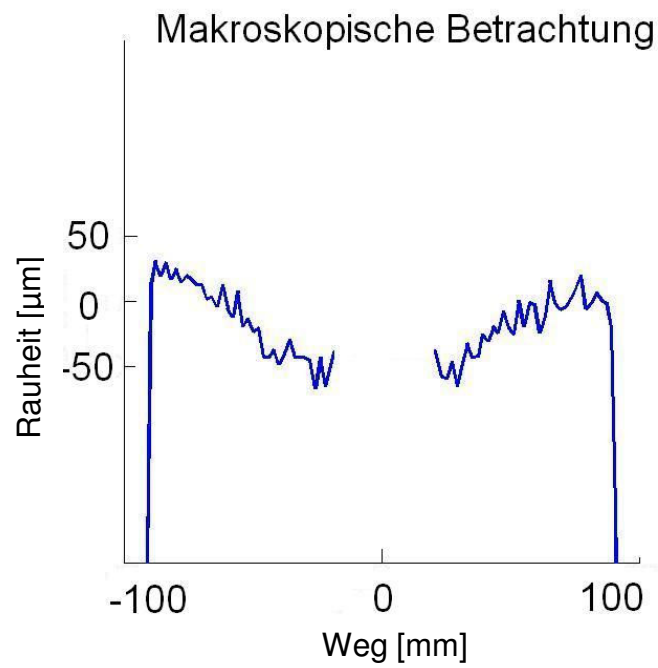


Abbildung 26: Lage des Achsensystems auf der Elektrode

Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 zu sehen.

Die makroskopischen Unebenheiten resultieren aus Verformungen des Bearbeitungswerkzeugs (Schleifscheibe, Drehmeißel). Wie in Abbildung 27 zu ersehen ist, ist die Kupferelektrode leicht konkav. Daraus resultiert, dass die wahre Berührungsfläche am Rand der Scheibe liegt. Die makroskopische Betrachtung der Elektroden, deren Oberfläche mit einer Drehmaschine plan gedreht wurde, stimmt also mit dem mikroskopischen Profil in [30] überein. Da das Silikon-Material sehr elastisch ist, wird die wahre Berührungsfläche nach dem Aufbringen der Anpresskraft größer sein. Immer wird jedoch die wahre Berührungsfläche am Rand liegen.

a)



b)

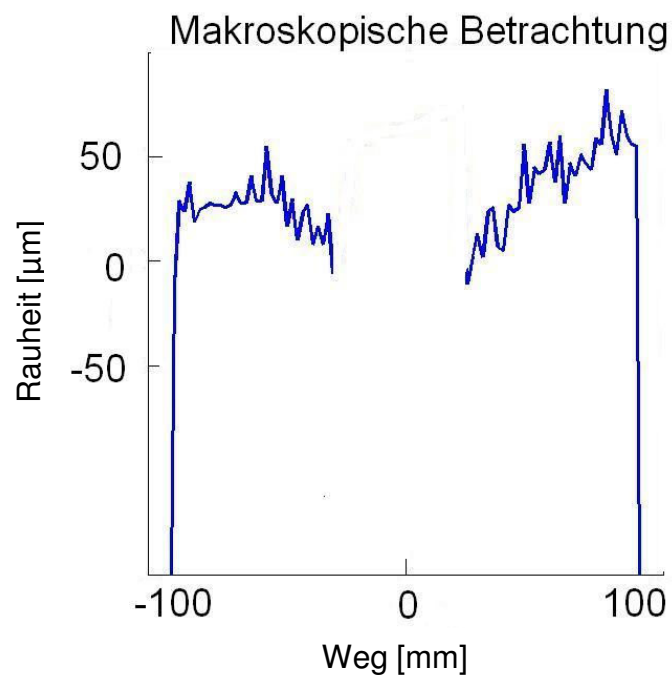


Abbildung 27: Makroskopische Rauheiten

a) entlang x Achse

b) entlang y Achse

4.5.1 Kraftkontaktierung

Die Elektroden, die den Kontakt zwischen den Widerständen und der sie stützenden Konstruktion herstellen, sind im Normalbetrieb, und auch bei den hier durchgeführten elektrischen Versuchen, durch Federkraft vorgespannt. Wie schon in vorherigen Kapiteln angedeutet, hat die Druckkraft einen Einfluss auf die Kontaktierung. Im Fall Metall-Metall-Kontakt könnten Fremdschichten teilweise zerstört werden, was aber im Fall Metall-Compound-Kontakt nicht der Fall ist. Im Metall-Compound führt die aufgebrachte Kraft zur plastischen Verformung und Vergrößerung des wahren Anteils der Berührungsfläche durch die Vermehrung metall-gefüllter Polymer-Stromleitungsstellen. Außerdem wird die elastische Polymer-Matrix deformiert, sodass sich leitfähige Partikel innerhalb des Materials näher kommen. Dies führt auch zur Bildung leitfähiger Pfade [31], [32], [33] und resultiert in einer Widerstandsverringern, wie in Abbildung 28 nach [34] zu beobachten ist.

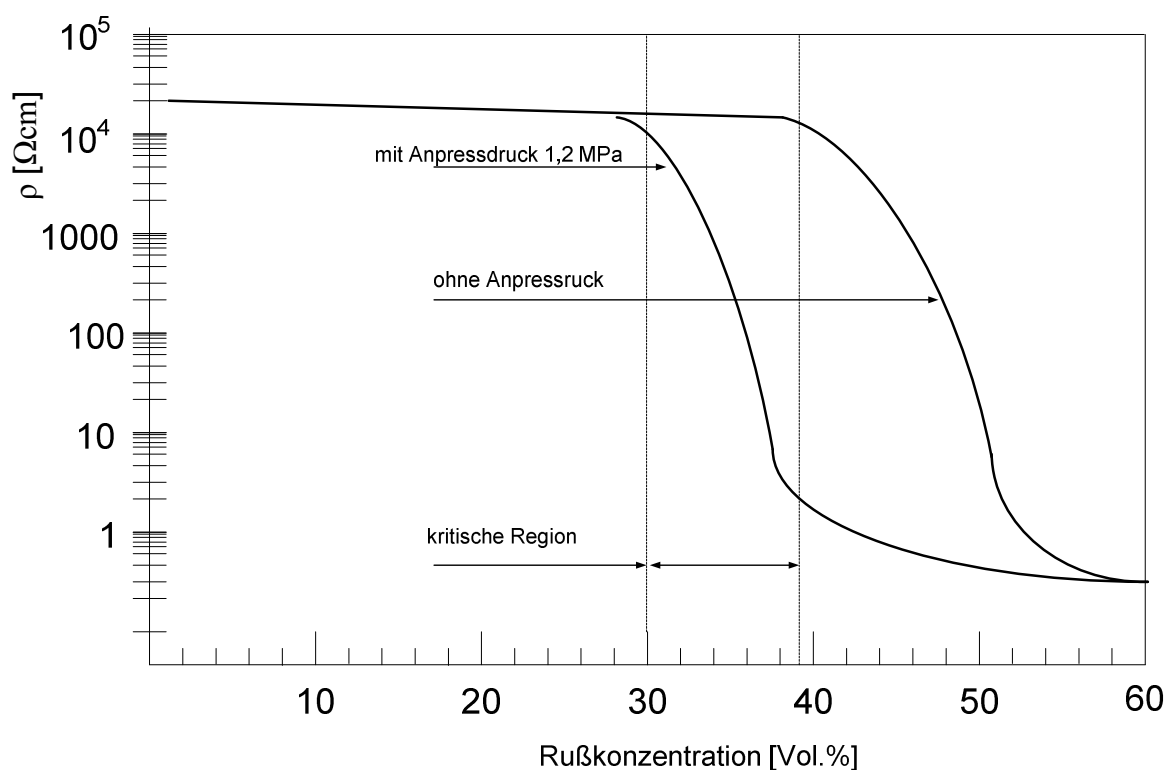


Abbildung 28: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Anpresskraft

Wie in [31] betont wurde, sind die Widerstandsänderungen größer für Compounds mit niedrigem Elastizitätsmodul und nahezu kritischer Konzentration - die sog. Perkolationsschwelle (siehe Kapitel 3.6.2). Obwohl durch den Anpressdruck die Leitfähigkeit begünstigt wird, heißt das nicht, dass man mit sehr großem Anpressdruck bessere Ergebnisse erzielen kann. Zu hoher Druck verursacht eine plastische Deformation, die zur Verschlechterung der elektrischen Kontaktierung führt. Aufgrund der niedrigen Elastizität verbiegt sich das Material. Weiterhin ist dies auch gefährlich für die mechanische Stabilität der Konstruktion der Widerstände. Deshalb muss der Anpresskraftwert angemessen sein. Es ist auch zu beachten, dass die Anpresskraft auf der ganzen Oberfläche des Materials gleichmäßig verteilt sein muss. Ist das nicht der Fall, findet man auf der Oberfläche des Materials Bereiche mit besserer bzw. schlechterer Leitfähigkeit, entsprechend der Anpressdruck-Widerstands-Abhängigkeit. Das hat eine ungleichmäßige Stromflussverteilung und damit auch eine ungleichmäßige Temperaturverteilung zur Folge.

4.5.2 Kontaktwiderstand

Die Summe aller Faktoren, die an der Schnittstelle zwischen den Elektroden und dem Material den Stromfluss behindern, bezeichnet man als Kontaktwiderstand. Wie schon in den vorherigen Kapiteln erwähnt, ist der Kontaktwiderstand von der Art und Weise der Oberflächenbeschaffenheit und der Kontaktkraft abhängig. Mit steigendem Anpressdruck sinkt der Kontaktwiderstand. Die Erklärung ist auf die elastische Verformung des Silikonkautschuks zurückzuführen, wodurch mehr Rußpartikel eine direkte Verbindung zu den Metallelektroden herstellen können. Da der Kontakt (gespannte Silikonkautschuk-Metallelektrode) als nicht stoffschlüssige Kontaktierung betrachtet werden muss, bilden die Kontaktflächen nur teilweise elektrisch leitende Übergangstellen. Das verursacht eine Verzerrung der Potentialverteilung in der Umgebung der Kontaktstellen und dadurch auch eine Stromlinien-Einschnürung der Stromfäden. Als Konsequenz der Einschnürung des Stroms steigt der Widerstand.

Einen zusätzlichen Beitrag zur Änderung des Kontaktwiderstandes leistet während des Stromflusses die lokale Temperaturerhöhung im Übergangsbereich. Zusammenfassend werden in Abbildung 29 die nach [35] entscheidenden Eigenschaften und Einflussfaktoren bezüglich des Kontaktwiderstands dargestellt.

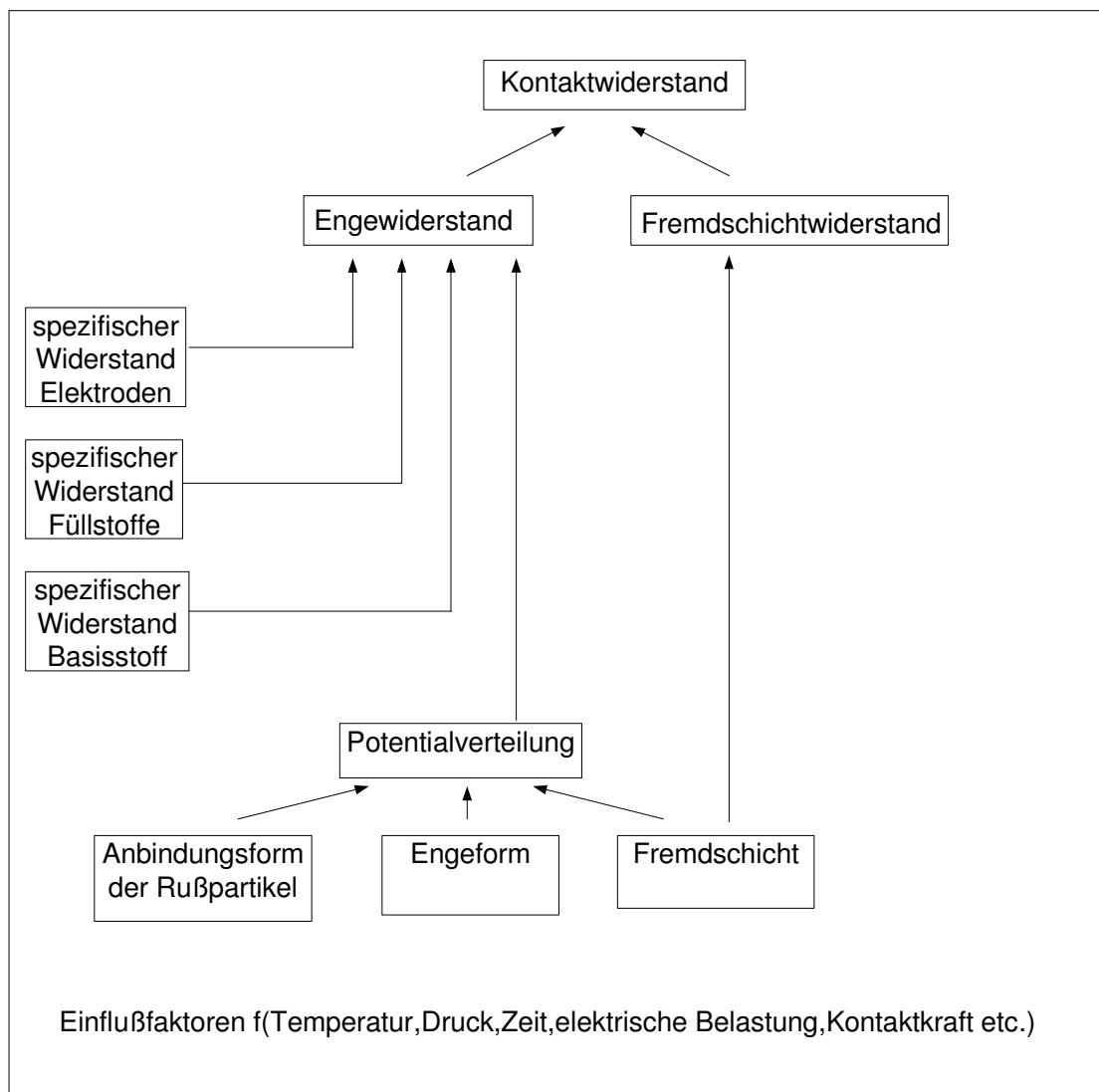


Abbildung 29: Einflussfaktoren auf den Kontaktwiderstand

Der Einfluss des Kontaktwiderstands auf die Messung des spezifischen Materialwiderstands ist in Abbildung 30 dargestellt. R_M ist der gemessene Widerstand, bestimmt wurde aus der Spannungs-Strommessung $R_M = U/I$.

Der gemessene Gesamtwiderstand ist also die Summe aus wahrem Materialwiderstand und doppeltem Kontaktwiderstand. Bei der Messung des spezifischen Materialwiderstandes spricht man oft von Kontaktwiderstand-Phänomenen (eng. Contact Resistance Phenomena [16] [23]). Die Kontaktwiderstand-Phänomene führen zu sehr unterschiedlichen Messergebnissen je nach Material- und Elektrodenbeschaffenheit, Spannungsquelle usw.. Die Unterschiede sind auf das Kontaktmodell und die Einflussfaktoren zurückzuführen.

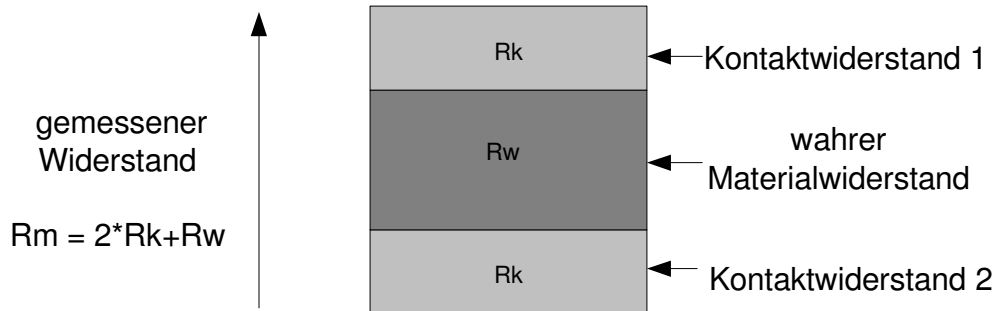


Abbildung 30: Einfluss des Kontaktwiderstandes auf die Widerstandsmessung

Eine Abschätzung der Kontaktwiderstände zwischen Metall-Elektrode und kunststoffgefüllten Materialien ist in [36] zu finden. Hier wurde angenommen, dass der gesamte Kontaktwiderstand R_k beträgt:

$$\frac{1}{R_k} = \frac{1}{\rho_m} \sum_{i=1}^N 4a_i + \frac{1}{\rho_k} \sum_{i=1}^N 4a_i \quad \text{Gl. 4-3}$$

wobei

ρ_m - spezifischer Widerstand des Metalls

ρ_k - spezifischer Widerstand des Compounds

a - elektrisch leitende Berührungsfläche (a-spots)

a_i - Radius der i-te Berührungsfläche

N - Anzahl der a-spots

Da $\rho_m \ll \rho_k$ lässt sich die Gleichung verkürzen

$$R_k = \frac{\rho_k}{4Na} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Der Kontaktwiderstand sinkt mit wachsender Berührungsfläche und deren steigender Anzahl.

5 Technologie der Herstellung von leitfähigem Silikonkautschuk

5.1 Einleitung

Elektrisch leitfähiger Silikonkautschuk kann prinzipiell mit allen in der Kautschuktechnologie gängigen Herstellungsverfahren produziert werden. Die Produktion unterscheidet sich deutlich von der Technologie der Herstellung isolierenden Silikonkautschuks. Zu den wichtigsten Verfahren gehören: Pressen, Extrudieren und Spritzgießen.

Leitfähiger Silikonkautschuk wird durch Spritzgießen hergestellt und wird bisher für elektrische Abschirmungen usw. verwendet. Merkmal des Verfahrens ist die Vulkanisation der beiden Komponenten auf Basis der Addition. Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Punkte aus:

- keine Abspaltprodukte
- lange Topfzeit bei Raumtemperatur
- sehr schnelle Vulkanisation bei höheren Temperaturen
- hoher Automatisierungsgrad

Thema dieser Arbeit ist unter anderem festzustellen, welche Eigenschaften elektrisch leitfähiger Silikonkautschuk haben muss, um für Dämpfungswiderstände geeignet zu sein, und wie die dafür verwendeten Teile herzustellen sind.

5.2 Prozess der Herstellung

Die hier betrachteten Widerstände werden durch Spritzgießen hergestellt. Für das Spritzgießen sind folgende Schritte notwendig: In zwei getrennten Behältern befinden sich die zwei Hauptkomponenten A und B.

Spezielle Dosiergeräte pumpen die A- und B-Komponente des Flüssigsilikonkautschuks mit Hilfe von Dosiergerät und Mischanlage im vorgegebenen Verhältnis direkt aus den Behältern zur Spritzgussmaschine. Die Mischanlage besteht aus einem Rohr mit gestaffelten Mischschaufeln. Sie haben die Aufgabe, beide Komponenten zu mischen bis eine homogene Suspension entsteht. Danach vulkanisiert das Material für zehn Minuten bei der Tempera-

tur 175 °C ohne Abspaltung. Die schematische Darstellung zeigt Abbildung 31.

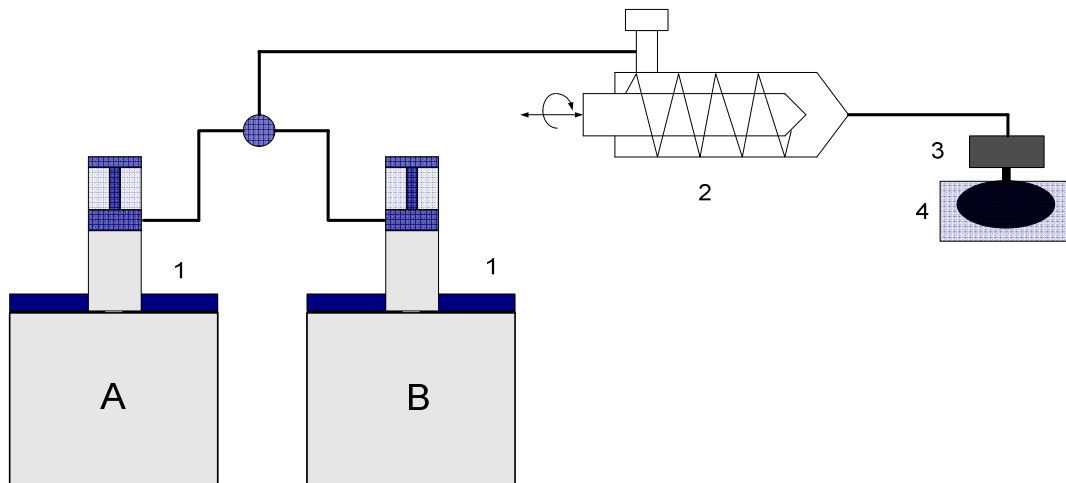


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Spritzgießverfahren

- 1 - Dosierungseinrichtung für A- und B-Komponente des Flüssigsilikonkautschuks
- 2 - Mischanlage
- 3 - Dosierzylinder
- 4 - Spritzgießteil mit Spritzgießform (Matrize)

Vom fertigen Teil muss der Anguss entfernt werden. Nach dessen Entfernung wird der Anspritzpunkt deutlich sichtbar (siehe Abbildung 32).

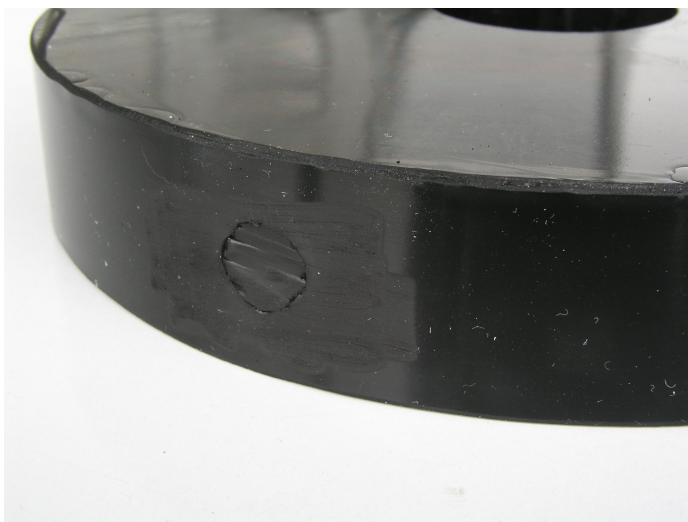


Abbildung 32: Anspritzpunkt

Da das Material die Richtlinie des BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) erfüllen muss, ist eine Nachbehandlung notwendig. Durch die Nachbehandlung entweichen flüchtige organische Stoffe aus dem Material. Der leitfähige Silikonkautschuk wird vier Stunden bei 200 °C in einem Ofen mit Lüftung getempert.

Bei der Formauslegung sowie bei der Anpassung der Anspritzparameter ist die Schrumpfung des Artikels um etwa 1,5-2 % zu berücksichtigen.

Von anderen Verarbeitungsmethoden unterscheidet sich das Spritzgießverfahren durch die höhere Arbeitstemperatur. Die relativ hohe Temperatur hat zwei Ursachen. Einerseits muss das Material eine niedrige Viskosität haben, um der Anspritzgussmaschine eine möglichst einfache Beförderung des Materials zu ermöglichen (Die Viskosität steigt mit sinkender Temperatur). Andererseits begünstigt eine höhere Temperatur die Vulkanisation, was schnell und effektiv zum Erzeugen des Endproduktes führt. Sehr hohe Temperaturen können einen thermischen Schock auslösen. Deshalb werden die Matrizen auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten. Der Vorgang ist in Abbildung 33 dargestellt.

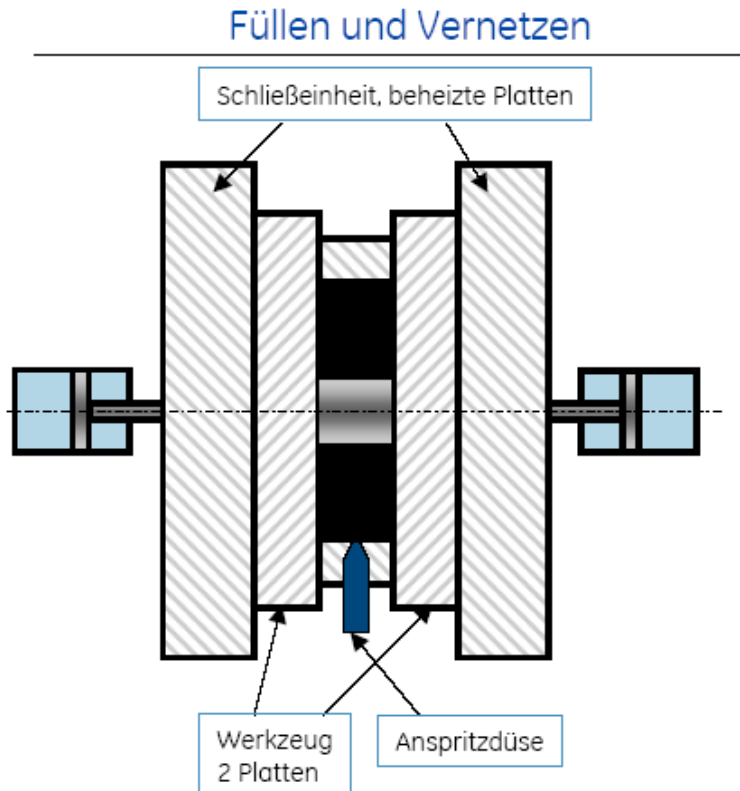


Abbildung 33: Darstellung des Füllen- und- Vernetzungsvorgang

Das Material nimmt die Form der Matrize an. Widerstände müssen wegen ihres spezifischen Aufbaus eine gewisse Form haben, was auch bei der Matrizenkonstruktion berücksichtigt werden musste. Anhang 5 zeigt beispielsweise einen Matrizenaufbau, der so gestaltet wurde, dass die Geometrie für Vergleichungszwecke der verwendeten Keramikscheiben entspricht.

5.3 Vernetzungssystem

5.3.1 Einleitung

Vernetzung ist ein chemischer Prozess, bei dem eine Vielzahl einzelner Makromoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden. Der Vernetzungsprozess hängt ab von der Zeit und der Temperatur. Er bestimmt die technologischen Parameter des leitfähigen Silikonkautschuks.

5.3.2 Die Additions-Vernetzung

Flüssig-Silikonkautschuk gehört zu den additionsvernetzten Kunststoffen. Additionsvernetzte Typen bestehen aus zwei Komponenten. Die erste Komponente beinhaltet den Vernetzer, während die zweite Komponente den Katalysator enthält. Auf Grund der Reaktionsfreudigkeit der beiden Komponenten müssen sie getrennt voneinander gelagert werden. Die unvermischten Komponenten sind mindestens ein halbes Jahr zur Verarbeitung geeignet (lange Lagerbeständigkeit). Die Additionsvernetzung beruht auf der Reaktion des SiH-funktionellen Polysiloxan (Vernetzter) mit der Vinylgruppe unter dem Einfluss des Platin (Pt)-Katalysators. Das Prinzip ist in Abbildung 34 dargestellt.

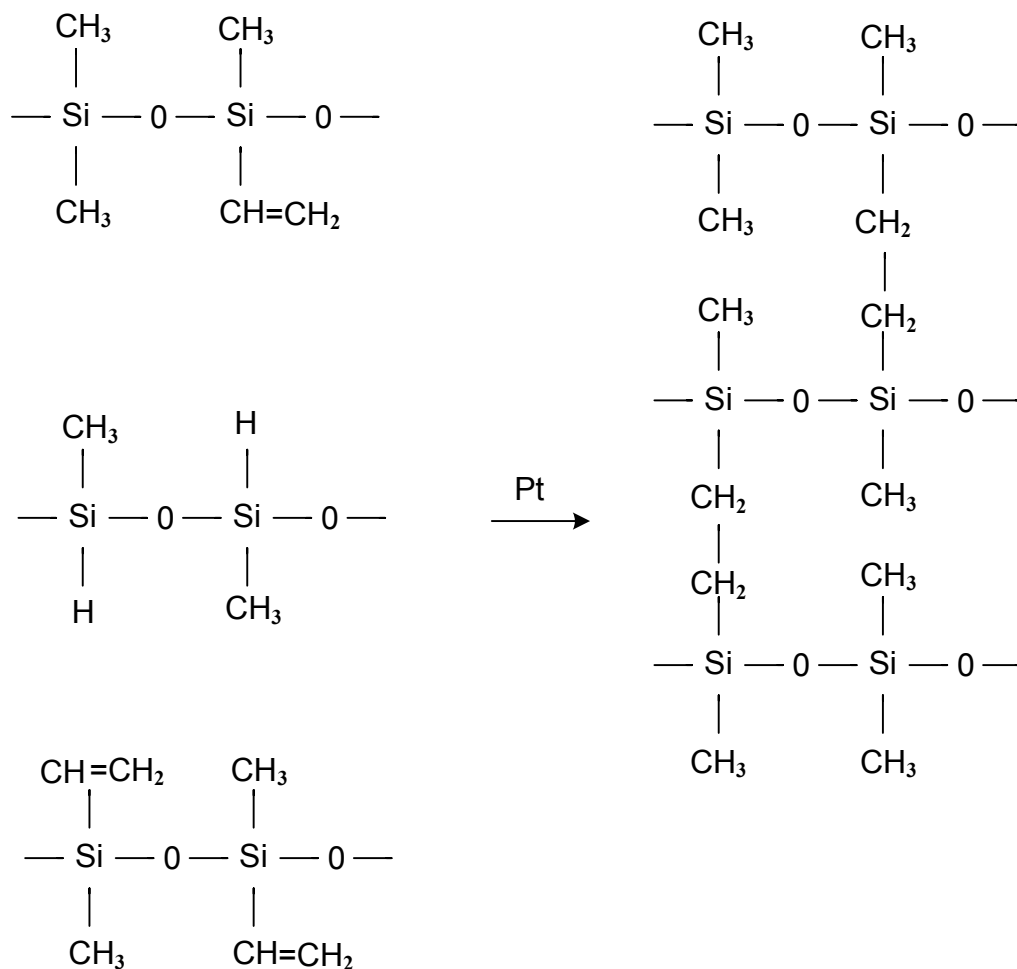


Abbildung 34: Additionsvernetzung [5]

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Temperatur abhängig. Bei Raumtemperatur tritt nur langsam Vernetzung ein, die eine sehr lange Verarbeitungsfähigkeit (große Topfzeit) ermöglicht. Bei erhöhten Temperaturen beschleunigt sich der Prozess und führt zu einer erheblichen Verkürzung der Topfzeit. Deshalb ist die genaue Kenntnis der Topfzeit-Temperatur-Kennlinie für den gesamten technologischen Prozess von entscheidender Bedeutung. Normalerweise beträgt die Vernetzungszeit bei Temperaturen über 120°C nur wenige Minuten. Zum Beispiel vernetzt Silopren LSR 2345/06 bei 175°C innerhalb von zehn Minuten. Bei der Additionsvernetzung entstehen keine Reaktionsprodukte (Abspaltprodukte). Dadurch vereinfacht sich die Herstellung. Zudem gibt es keine chemische Schrumpfung, sondern nur eine kleine

Vernetzungsvolumenkontraktion. Zu beachten ist die fehlende Reversion (Umkehrung der Vernetzungsreaktion) der additionsvernetzten Flüssigsilicone [58].

5.4 Einflüsse der technischen Parameter auf elektrische Eigenschaften

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, hängen die Eigenschaften stark vom Herstellungsprozess ab. Das ist besonders wichtig für die elektrischen Parameter. Die Eigenschaften des Endproduktes ändern sich mit der Zeit, der Mischungsgeschwindigkeit, Vernetzungsart, Temperatur usw. Zum Beispiel ist eine sorgfältige Mischung notwendig, um ein möglichst homogenes Material zu bekommen. Zu lange Mischung hingegen führt zum Widerstandsanstieg infolge der Zerstörung der Rußstruktur.

Im Spritzgießverfahren kann ein inhomogener Schubfluss Konzentrationsgradienten entlang der Fließrichtung und Partikelmigration verursachen [6], [18]. Die Abbildung 35 zeigt eine vereinfachte Version der Scherspannung während des Füllens der Gussform für einen kreisrunden Angusskanal. Wie an dieser Abbildung zu ersehen ist, tritt die maximale Scherbeanspruchung an den Wänden der Gussform auf. Dementsprechend induziert die Scherspannung eine Migration. Im Allgemeinen bemisst man die Strömung von leitfähigen Partikeln für eine Migration fernab von den Wänden.

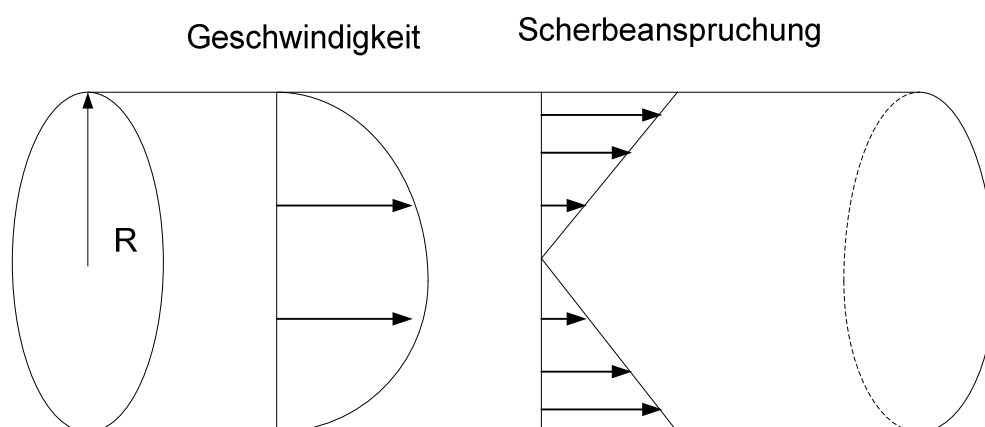
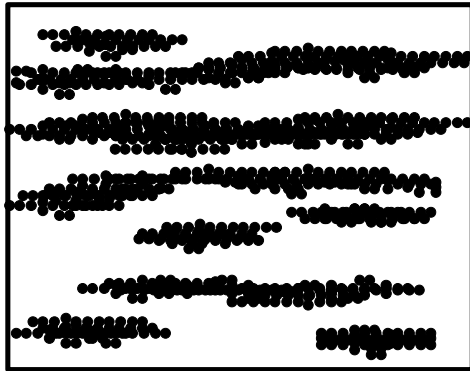


Abbildung 35: Schematische Darstellung unhomogener Scherbeanspruchung

Dies führt dazu, dass Zonen in der Nähe der Oberfläche des gespritzten Materials an leitfähigen Partikeln verarmen, weil diese zum Materialzentrum abwandern [60]. Als Folge ist der spezifische Durchgangswiderstand umgekehrt proportional zur Füllzeit. Um einen Ausweg aus dieser Situation zu finden, muss eine größere Konzentration von leitfähigen Partikeln eingemischt werden.

Die Scherbeanspruchung des Materials ist auch für die Orientierung der Partikel verantwortlich. Deshalb ist beim Spritzgießverfahren während des Spritzvorgangs besonders auf die Orientierung des Rußes in Strömungsrichtung zu achten. Eine Anisotropie der Leitfähigkeit [4], siehe Abbildung 36, ist umso ausgeprägter, je geringer die Leitfähigkeit des Materials ist [5].

a)



b)

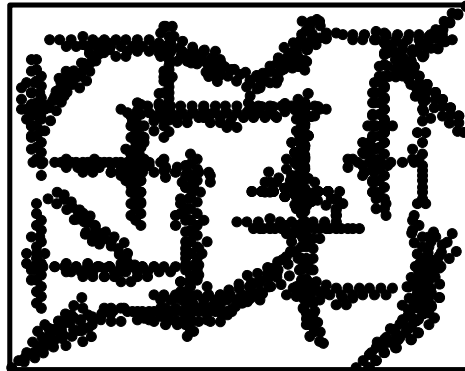


Abbildung 36: Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Rußorientierung

a) Orientierung beim Spritzgießverfahren

b) keine Orientierung bei z.B. Pressplatte

Wie in [61] gezeigt wurde, liegen in Angussnähe die am höchsten orientierenden Bereiche innerhalb der wandnahen Scherzone, aber nicht direkt am Probenrand. Als Folge der verringernden Scherbeanspruchung mit zunehmender Fließweglänge wurde eine Abnahme der Orientierung festgestellt.

Um das zu verhindern, werden geringe Strömungsgeschwindigkeiten und Strömungsgradienten empfohlen. Das aber steht im Gegensatz zu technologischen Aspekten, da das Material bei erhöhter Temperatur ziemlich schnell vulkanisiert. Deshalb muss man einen Kompromiss eingehen, in dem stabile, reproduzierbare Eigenschaften des Finalprodukts unter Berücksichtigung der technologischen Anforderungen erhalten bleiben.

6 Prüfverfahren

Das Prüfverfahren muss möglichst realitätsnahen Bedingungen entsprechen. Damit die aus der Wirkungsweise hergeleitete thermische und elektrische Belastbarkeit aussagekräftige Werte für die Tauglichkeit des Materials ergibt, muss die Testmethode so gestaltet werden, dass das Material gleichzeitig beiden Beanspruchungen ausgesetzt wird. Weiterhin müssen möglichst eindeutige Beurteilungskriterien gefunden werden, um eine schnelle und einfache Bewertung der Testergebnisse gewährleisten zu können.

6.1 Versuchsaufbau

Die Aufstellung erfolgte aufgrund des geringeren Platzbedarfs und der Gegebenheiten im Labor in vertikaler Ausrichtung (Abbildung 37). Durch eine Isolierplatte, die auf einem Stützisolator verschraubt ist, ist der Aufbau gegenüber dem Erdpotential isoliert. Die Anbindung an den Prüfkreis erfolgt über die Elektrode eines oben angeordneten Federkontakts. Der untere

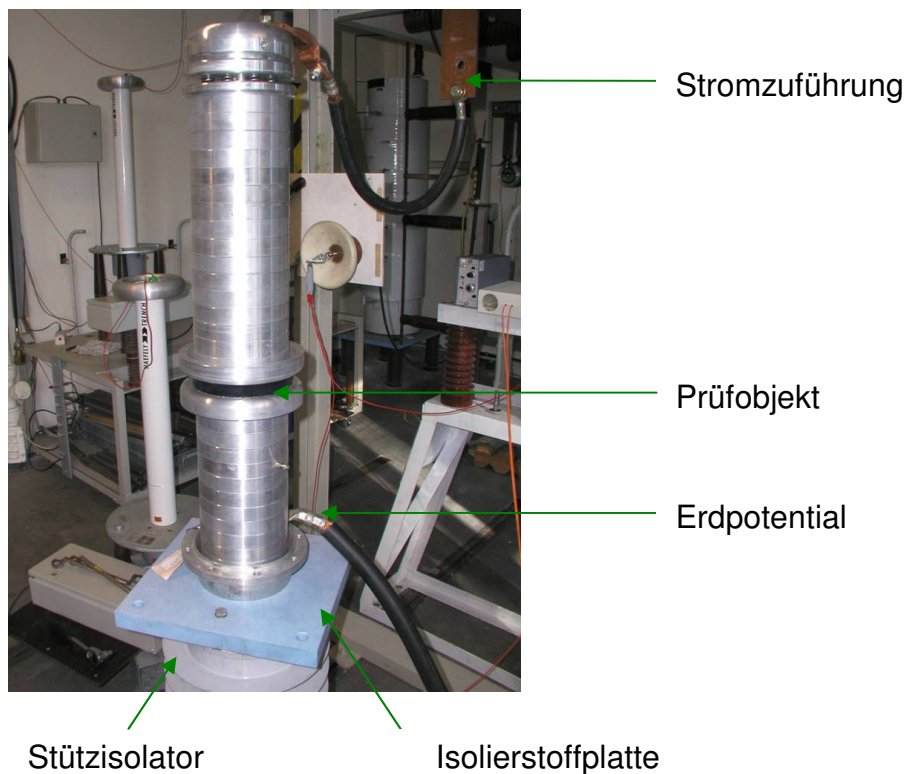


Abbildung 37: Versuchsaufbau

Flansch des Widerstandes ist über ein Kabel mit dem Erdpotential verbunden. Aufgrund der im nächsten Kapitel beschriebenen Dämpfung des Prüfkreises ist die Anzahl der im Prüfaufbau einsetzbaren leitfähigen Silikonkautschukscheiben auf maximal drei begrenzt.

Um Überschlüge zu vermeiden wurde der Rand der geprüften Silikonkautschukscheibe mit einer isolierenden Paste bedeckt.

Besonders viel Aufmerksamkeit wurde den Metallelektroden gewidmet, deren Profil so gestaltet wurde, dass eine möglichst großflächige Kontaktierung zustande kommt und Teilentladungen ausgeschlossen werden können (entsprechende Krümmung des Elektrodenrandes).

6.2 Prüfkreis

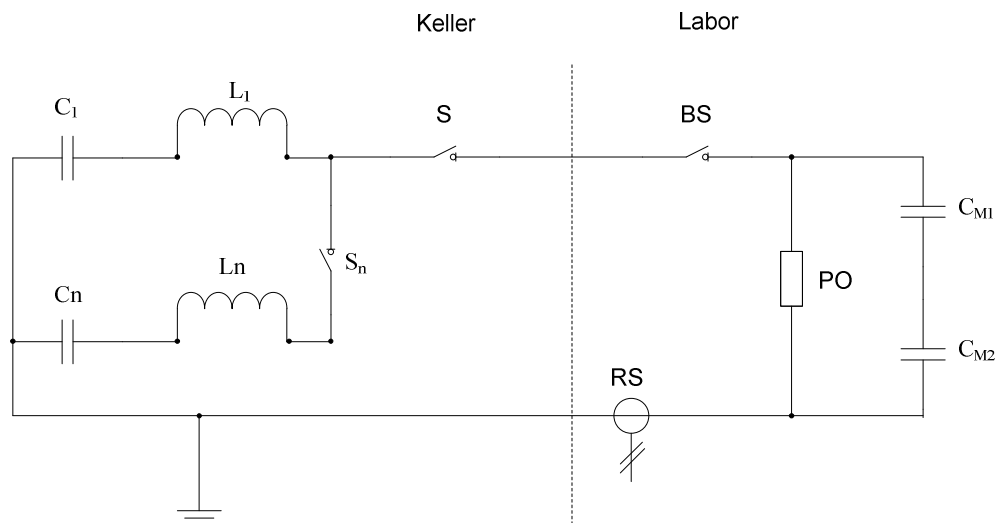


Abbildung 38: Schaltbild des Prüfkreises

S - Schalter

BS - Blockierschalter

S_n - Trennschalter

PO - Prüfobjekt

RS - Rogowskispule 458 nH

$C_1..C_n$ - Kondensatorbänke je 5280 μF

$L_1..L_n$ - Induktivitäten des Schwingkreises 1,95 mH

$C_{M1,2}$ - Kapazitäten des Spannungsteilers $\ddot{u} = 1990:1$

Wie in Abbildung 38 dargestellt, besteht der Prüfkreis aus einem L-C-Schwingkreis. Als Energiequelle dient eine aufladbare Kondensatorbank $C_1 \dots C_n$, die eine Ladespannung von maximal 10kV bereitstellt. Um einen höheren Energieumsatz mit größeren Entladezeitkonstanten zu erzielen, können bis zu sechs solcher Schwingkreise über Trennschalter (S_n) parallel geschaltet werden. Vor Prüfbeginn ist der Blockierschalter (BS) bereits geschlossen, so dass durch Schließen des Schalters (S) der Prüfkreis in Betrieb genommen wird. Ein Umladevorgang setzt ein, wobei sich die im Kondensator gespeicherte Energie auf die Induktivität umlädt. Das Prüfobjekt PO stellt vereinfacht einen rein ohmschen Widerstand dar, in dem die elektrische Energie in Wärme umgesetzt wird.

Aufgrund der geringen Dämpfung dauert der Ausschwingvorgang bei einem Widerstand von 50 m Ω etwa 70 ms. Wie schon in der Beschreibung der Wirkungsweise betont wurde, fließt der Strom ungefähr 10 – 12 ms über die zu prüfenden Widerstände.

6.3 Messsystem

6.3.1 Temperaturmessung

Eine genaue Messung der Temperatur, besonders die Temperatur der Materialoberfläche, ist während der Beanspruchung durch den Spannungsimpuls nicht möglich. Die elektrische Beanspruchungszeit beträgt ca 12 ms.

6.3.2 Kraftmessung

Da die Scheibe eingespannt ist und die richtige Kraft ausschlaggebend für die Kontaktierung ist, muss man die wirkende Kraft einschätzen können. Eine Verformung des leitfähigen Silikonkautschuks muss vermeiden werden. Die Kontaktoberfläche sollte gleichmäßig gepresst und frei von Spalten sein. Eine Kraftmessung ist daher besonders von Bedeutung.

Da durch das Einbringen von Messsensoren die Kontaktkraft verändert wird und nicht mehr gleichmäßig verteilt sein würde, ist eine direkte Messung nicht möglich. Mit der Hilfe von Dehnungsmessstreifen (DMS) kann die Ausdehnung des Spannhohres rückwirkungsfrei gemessen werden. Dafür wird

dem kreisrunden Spannröhr Material entnommen, damit, gleichmäßig über den Umfang verteilt, drei ebene Flächen für die Befestigung der Dehnungsmessstreifen entstehen. Die dort angebrachten Dehnungsmessstreifen ändern bereits bei geringer Verformung ihren elektrischen Widerstand. Wird der DMS gedehnt, nimmt sein ohmscher Widerstand zu. Bei Stauchung verringert sich der ohmsche Widerstand. Durch die Verwendung der Messbrücke AB22A der Firma Hottinger Baldin Messtechnik kann die Widerstandsänderung als Spannung ausgegeben werden. Für die Messung dieser Spannung wurde ein geeichtes Multimeter (Modell 2001) der Firma Keithley verwendet. Vor der ersten Messung wurde der Messaufbau durch das Verwenden von Referenzgewichten kalibriert. Demnach entsprachen 10V 10kN.

Um einen Nullabgleich durchzuführen, wurde eine Messung bei unbestücktem Versuchsaufbau durchgeführt. Durch die Verwendung von drei Messstreifen kann der Messfehler auch bei einseitiger Belastung gering gehalten werden.

7 Oberflächen-Effekte

Als Folge einer zu hohen Strombelastung der Oberfläche der Silikonscheiben entstehen Entladungen (Abbildung 39). Die Oberflächenbeschädigungen sind an den Seiten der Elektroden-Silikon-Kontaktstelle sichtbar. Die innere Struktur des Materials bleibt unbeschädigt.

Da diese Arbeit einen Beitrag zur Erklärung dieser Effekte leisten soll, werden in den nächsten Punkten mögliche Ursachen vorgestellt und eingeschätzt.

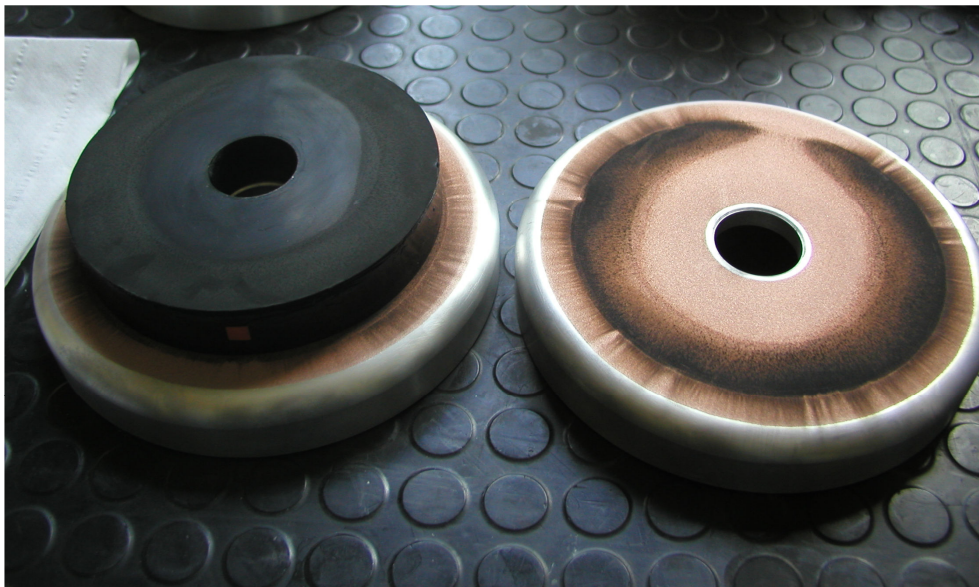


Abbildung 39: Entladungs-Erscheinungen an der Oberfläche des Silikonkautschuks

7.1 Der Einfluss des Anpressdruckes auf Oberflächen-Effekte

Der Anpressdruck hat einen Einfluss auf den Übergangswiderstand (Kapitel 4.5.1) zwischen Elektrode und Silikonscheibe. Um den Einfluss zu testen, wurden drei Versuche mit unterschiedlichem Anpressdruck durchgeführt:

- a) ohne Federkraft mit dem Eigengewicht der Elektroden
- b) mit einer Federkraft von 2,5 kN
- c) mit einer Federkraft von 4,5 kN

In Fall a, wobei nur das Elektrodengewicht eine Kraft auf die Silikonscheibe ausübt, treten die Oberflächen-Effekte schon bei Beanspruchung mit 1 kV Ladespannung auf. Die sehr geringe Spannungsbeständigkeit ist auf die schlechte Kontaktierung (großer Übergangswiderstand) zurückzuführen.

Deutlich bessere Ergebnisse sind in Fall b zu beobachten.

Die Federkrafterhöhung auf 4,5 kN bei Fall c hat keine Änderung zu Fall b gezeigt. Bei 4,5 kN war eine Verformung der Scheibe (Wölbung) aufgrund der elastischen Eigenschaften von Silikonkautschuk deutlich zu erkennen. Diese Verformung führte zum Entstehen eines Spaltes am Rand, der eine potentielle Teilentladungsstelle bildete.

Deshalb muss der Anpressdruck passend eingestellt werden.

7.2 Unregelmäßige Rußverteilung

Ein charakteristisches Merkmal gefüllter Polymere ist die geometrische Unordnung in deren leitfähigem Netzwerk. So kann es bei vermeintlich gleichem elektrischem Widerstand von Testproben zu unregelmäßigen elektrischen Eigenschaften beim Anlegen von Spannung kommen, was zu einer großen Variation der Stromstärke und somit der Erwärmung führt [57].

Im Fall von unregelmäßiger Rußverteilung wird das Material nicht homogene Eigenschaften aufweisen. Im Material werden Bereiche unterschiedlicher Leitfähigkeit existieren. Die Bereiche, die leitfähiger sind, werden thermisch stärker als die hochohmigeren belastet [6], [52], [62], [88], [89]. Die fokussierte hohe Strombelastung verursacht in diesen Bereichen thermische Aufheizung (hot spots), die Temperaturbeständigkeit des Materials könnte überschritten werden, wodurch dann das Material versagt.

Die unregelmäßige Rußverteilung im Material kann das Ergebnis von technologischen Gegebenheiten sein (Orientierung während des Spritzvorganges, unzureichende Mischung von Silikonkautschuk mit Ruß). Um die Rußverteilung zu bestimmen, wurden Computertomografie und Rasterelektronmikroskopie (REM) genutzt.

7.2.1 Computertomografie

Die Computertomografie wurde mit Hilfe des Microcomputertomograph SkyScan 1172 (nachfolgende Abbildungen) durchgeführt.

Das Material wurde an mehreren Stellen getestet: gegenüber der Anspritzstelle, in der Mitte der Scheibe und nah am Anspritzpunkt (hier versagte das Material häufig).

Die Abbildungen zeigen eine relativ homogene Füllstoffverteilung. An manchen Stellen sind Füllstoffagglomerationen zu erkennen, die Folge der Selbstagglomeration des Rußes sind.

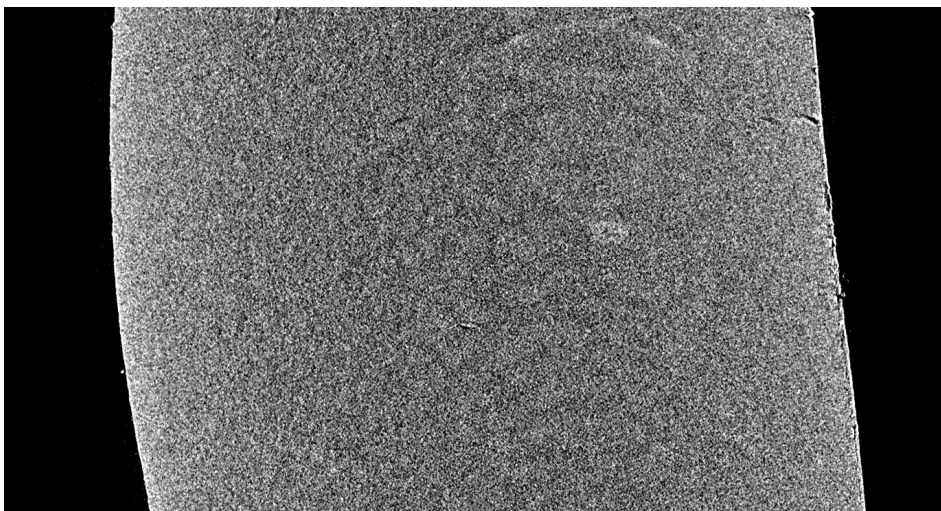


Abbildung 40: Computertomografieaufnahme - Gegenüber der Anspritzstelle

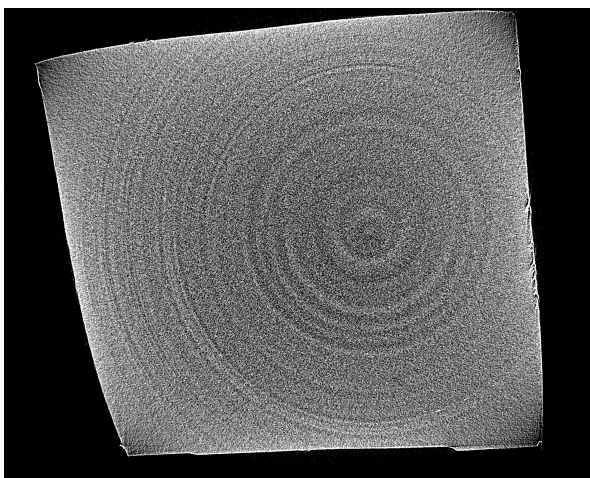


Abbildung 41: Computertomografieaufnahme - Materialmitte

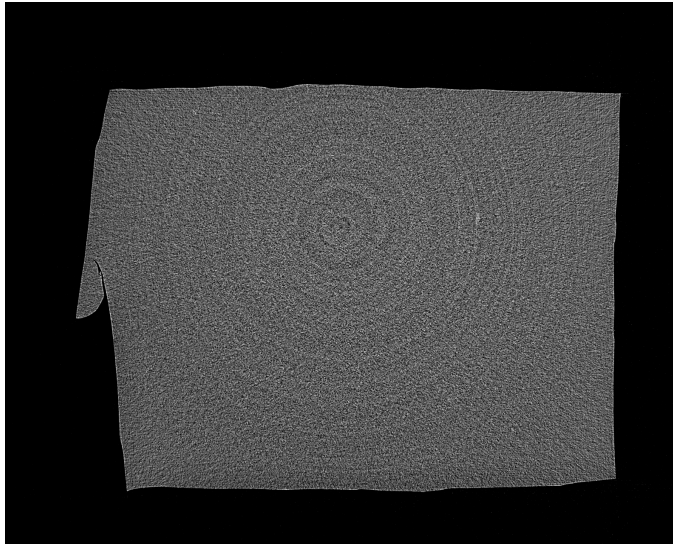


Abbildung 42: Computertomografieaufnahme - Anspritzstelle

7.2.2 Rasterelektronmikroskopie REM

Bei der REM - Untersuchung wird das geerdete Testmaterial mit Elektronen beschossen, welche mit einer Spannung von 20 kV beschleunigt werden. Da das Material leitfähig ist, sollte sich die Oberfläche nicht aufladen.

In Abbildung 43 sind verschieden große Rußagglomerationen (helle Punkte) zu erkennen. Die dargestellte Rußverteilung kann dennoch als homogen betrachtet werden.

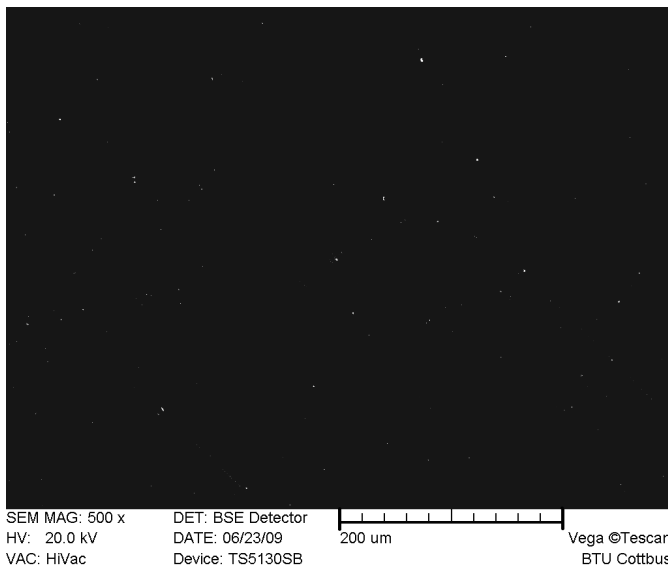


Abbildung 43: REM Aufnahme - Verteilung der Rußpartikel im Silikonkautschuk

Die Tatsache, dass keine große Unregelmäßigkeit der Füllstoffpartikel nachzuweisen war, kann durch die sehr kleine Primärpartikelgröße (30 nm) und die hohe Rußkonzentration erklärt werden. Eine große Primärpartikelgröße und kleine Rußkonzentration würden hingegen eine unregelmäßige Partikelverteilung begünstigen. Eine vollständig gleichmäßige Verteilung ist allerdings nur theoretisch möglich.

7.3 Einfluss des positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (PTC-Effekt)

Der elektrische Stromfluss erwärmt das gesamte Compoundvolumen bis zur Sprungtemperatur und versetzt es somit in einen hochohmigeren Zustand. Obwohl der PTC-Effekt bei einer stationären Stromführung signifikant ist, trägt der Effekt bei transienter und kurzer Stromführung (8-12 ms) nur geringfügig zum Anstieg des Widerstands bei. Die Ursache dafür ist, dass die Stromführungszeit zu kurz ist, um den Kunststoff auszudehnen und somit leitfähige Pfade zu brechen.

Das Material braucht eine gewisse Zeit, um sich zu erwärmen und dadurch auszudehnen. Der beobachtete Widerstandsanstieg resultiert aus der Verringerung der Zahl der Kontaktstellen aufgrund des Zersetzungsprozesses. Im Fehlerfall muss auch der zusätzliche elektrische Widerstand beim Auftreten eines Lichtbogens berücksichtigt werden.

Der PTC-Effekt hat keinen Einfluss bei kurzen Stromstößen und auf die Entstehung der Oberflächenerscheinungen [64], [65]. Um dies zu belegen, wurde das Material im Ofen allmählich erhitzt und dann kurzzeitig mit hoher Stromdichte belastet. Es traten die gleichen Effekte (Lichtbogenerscheinung, Abbrand der Oberfläche usw.) auf wie bei Versuchen bei Raumtemperatur. Der einzige Unterschied lag im Anfangswiderstandswert des Materials.

Das wurde auch experimentell während unserer Versuchsreihen belegt. Bei einem Versuch wurde das Verhalten zweier Scheiben mit unterschiedlicher Temperatur geprüft.

Eine erste, kalte Scheibe wurde einmalig mit großer Spannung beaufschlagt. Dagegen wurde die zweite, erhitzte Scheibe zuerst mit geringer Energie getestet. Oberflächen-Erscheinungen traten dann erst bei einer Beanspruchung mit der hohen Spannung auf. Beide Scheiben zeigten ähnliche Oberflächen –

Erscheinungen. Auf den PTC-Effekt war allein der erhöhte Widerstandswert der erhitzten Scheibe zurückzuführen.

7.4 Einfluss des Übergangswiderstandes

Der Einfluss des Übergangswiderstandes (Kontaktwiderstand) wurde experimentell untersucht in [63]. Dazu wurden Versuche durchgeführt, bei denen eine Scheibenseite sehr gut kontaktiert war und die andere Seite einen hohen Kontaktwiderstand aufwies. Bei dieser Konfiguration trat das Oberflächen-Ereignis immer an der Probenseite mit dem hohen Kontaktwiderstand auf.

Bei den von uns als Routine durchgeführten Versuchen war der Kontaktwiderstand in den beiden Übergangstellen zwischen den Elektroden und dem Widerstandskörper annähernd gleich groß. Bei den Versuchen traten die Oberflächen-Ereignisse statistisch streuend an unterschiedlichen Stellen auf, entweder auf einer der beiden Materialseiten oder auf beiden Seiten gleichzeitig.

Trägt hier der große Übergangswiderstand zum Verhalten bei Stromimpulsen bei?

Silikonkautschuk zeichnet sich durch Hydrophobie-Eigenschaften aus. Dabei kann ein Transport von hochohmigen leichten Kunststoffmolekülen an die Oberfläche stattfinden. Dies würde zu einem wesentlichen Anstieg des Kontaktwiderstandes führen. Daraus resultiert ein Temperaturanstieg bei Stromfluss. Alle geprüften Scheiben haben einen integralen ohmschen Widerstand von ungefähr 1 Ohm (berechnet mit dem Ohmschen Gesetz), wodurch die Vorstellung, die Oberflächen-Effekte seien eine Folge der Wechselwirkung von Widerstandsanstieg und Temperaturerhöhung ausgeschlossen wird.

7.5 Thermo- und Feldemission

Durch Zuführung ausreichend hoher Energie können Elektronen aus dem Material austreten. Bei einer rein thermischen Emission verlassen diejenigen Elektronen das Material, deren Wärmeenergie ausreicht, das Austrittspotential zu überwinden. Ursache für die Emission von Elektronen kann auch hohe Feldstärke (Feldemission) sein.

Da Dämpfungswiderstände sowohl hohen thermischen als auch hohen elektrischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, könnte möglicherweise sowohl eine Elektronenemission als auch eine Thermo-Feld-Emission stattfinden.

Die Thermo-Feld-Emission liegt im Bereich zwischen zwei Grenzfällen- erstens die Thermoemission bei sehr hohen Temperaturen und niedriger Feldstärke (Richardson-Gleichung), und zweitens die reine Feldemission nach Fowler-Nordheim bei niedrigen Temperaturen.

Eine thermische Elektronen-Emission wird allerdings nur in Materialien stattfinden, die eine große Verdampfungstemperatur aufweisen. Obwohl Kohlenstoff eine hohe Verdampfungstemperatur hat, muss in Betracht gezogen werden, dass die Thermo-Emission erst ab einer Temperatur von 4000-5000 K nicht mehr zu vernachlässigen ist. Aufgrund der Unwahrscheinlichkeit solch hoher Temperatur auf der Materialoberfläche ist die Wahrscheinlichkeit einer Thermo-Emission extrem gering. Die zur Feldemission notwendige, hohe Feldstärke oberhalb von 10^7 V/cm [66] ist ebenfalls wesentlich zu hoch, als dass Feldemission auftreten kann.

Beide Effekte werden daher als Ursache von Schädigungen durch eine Entladung ausgeschlossen.

7.6 Elektrodengestaltung

Die Geometrie der Elektroden beeinflussen wesentlich die Kontaktierungsbedingungen.

Um die Randfeldstärke zu verringern, sind die Elektroden größer als die Widerstandscheiben und haben abgerundete Ränder. Abbildung 44 zeigt drei Elektroden, die geprüft wurden.

Die Elektrode aus reinem Aluminium, deren Oberfläche mit einer Drehmaschine plan gedreht wurde, war die einfachste Standardvariante. Diese Elektrode entspricht dem Kontaktmodell, das im Kapitel 4 vorgestellt wurde. Hier spielen die Fremdschichten und Rauheiten eine große Rolle. Bei der Verwendung solcher Elektroden wurden keine guten Ergebnisse erzielt.

Um die Berührungsfläche zu vergrößern, indem das metallische Kontaktstück in die weiche Oberfläche des Kunststoffs eindringt und dabei mit den leitfähigen Füllstoffteilchen in Kontakt kommt, wurde die Aluminiumelektrode mit

a)



b)



c)



Abbildung 44: Elektroden

- a) Aluminiumelektrode
- b) Aluminiumelektrode mit Kupferbeschichtung
- c) Aluminiumelektrode mit Rillen

Rillen versehen. Dies sollte zu einem größeren wahren Anteil der Berührungsfläche der Oberfläche führen. Die Prüfergebnisse waren aber noch schlechter als mit der Aluminiumelektrode ohne Rillen. Die Ursache wird anhand des Modells in Abbildung 45 erläutert.

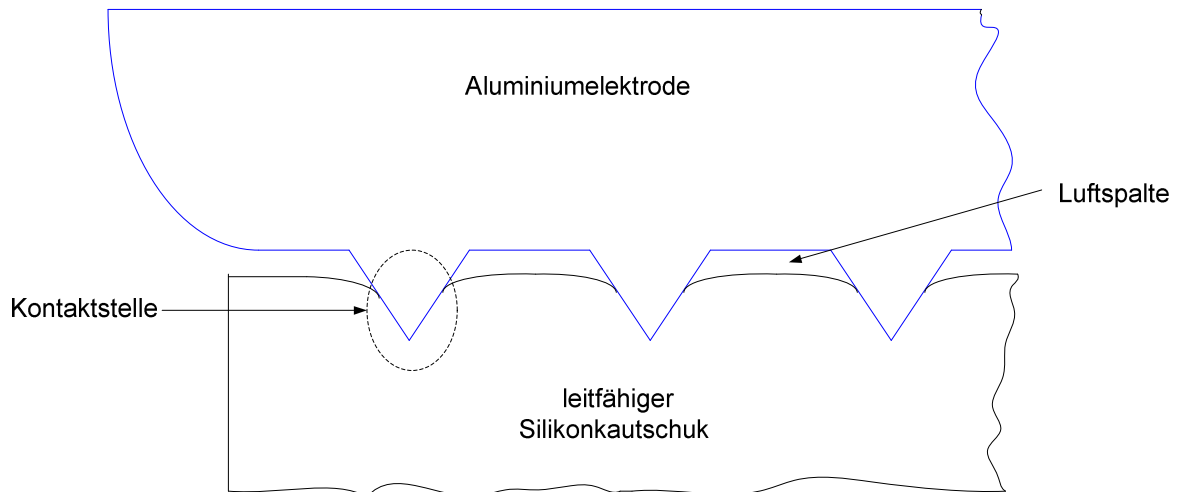


Abbildung 45: Kontakierungs-Modell Silikonkautschuk-Aluminiumelektrode mit Rillen

Durch das Aufbringen einer Rillenstruktur hat sich die Verteilung des elektrischen Feldes deutlich verändert. Im Vergleich zu der vorher ebenen Elektrodenfläche rufen Spitzen eine lokale Feldstärkeerhöhung hervor. Bei dieser Anordnung waren die möglichen Stromübergangsstellen begrenzt durch die Bereiche, wo die Spitzen der Elektrodenrillen das Silikon berührten. Daher wurde die wahre Berührungsfläche kleiner statt größer. Der in hohem Maße konzentrierte Strom erhitze das Silikon so stark, dass es zum thermischen Versagen des Materials kam. Abbildung 46 zeigt die Abbrandstellen, wo die konzentrierte Stromführung und das daraus resultierende Erhitzen stattfand. Außer der Rillenstruktur sind weitere Beschädigungen am Rand der Scheibe zu sehen. Diese Spuren entstanden als Folge von Teilentlandungen, die während des Versuches durch die hohe Feldstärke in Luftbläschen auftraten, die sich zwischen der Aluminiumelektrode und der Silikonscheibe gebildet hatten.

Die besten Resultate wurden mit Aluminiumelektroden mit einer Kupferschicht erzielt. Entscheidend war hier eine höhere Rauheit der Kupferschicht



Abbildung 46: Ansicht der Elektrode mit Rillen(a) und Kontaktoberfläche (b-untere Kontaktfläche und c-obere Kontaktfläche) des Silikonkautschuks nach dem Versuch

(Kapitel 7.5). Die Rauheit der Elektrode ist so hoch, dass der Silikonkautschuk sich daran anpassen kann, und die wahre Berührungsfläche vergrößert wurde, ohne dass sich Luftspalte bildeten. Die Tatsache, dass Kupfer-

oxide auch leitend sind (das Auftreten einer isolierenden Metalloxyd-Schicht an der Oberfläche ist daher ausgeschlossen) sowie die bessere Leitfähigkeit von Kupfer tragen zusätzlich zur Verbesserung der elektrischen Kontaktierung bei.

7.7 Strom-Wärmeleitfähigkeits-Mechanismus

Getrieben durch die anliegende Spannung fließt der Strom durch die niederohmigen Gebiete innerhalb des Compounds. Das elektrische Strömungsfeld konzentriert sich also auf die elektrischen Berührungsstellen zwischen Elektrode und Compound. Diese Bereiche werden sehr hohen Stromdichten ausgesetzt. Die hohe Stromdichte führt zur Erwärmung dieser Stromübergangsstellen.

Da die Stromflussdauer in den Versuchen nur relativ kurz ist (in der Größenordnung 12 ms), verläuft das Aufheizen infolge des Umsetzens der elektrischen Energie sehr schnell. Die Erwärmung des Compound-Materials ist daher zunächst adiabatisch und beschränkt sich auf den oberflächennahen Compound-Bereich [90]. Die Berührungsstellen schmelzen als Folge des Temperaturanstiegs. Es bilden sich damit in den Berührungsstellen hochohmige Zonen fast reinen Siliziums. Daher weicht der Strom in andere kältere Gebiete aus, die durch die Anwesenheit von Ruß noch relativ niederohmig sind. Das elektrische Strömungsfeld verschiebt sich.

Unter der Annahme, dass der geprüfte Widerstand als unendlich ausgedehnter sehr dicker Körper betrachtet wird, kann die Gleichung der stationären Wärmeleitung für den Beginn eines Erwärmungsvorgangs genutzt werden. Die gesuchte Temperaturverteilung $v = v(x, t)$ genügt der Differentialgleichung [97]:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = a \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad t \geq 0, \quad x \geq 0, \quad \text{Gl. 7-1}$$

und es gilt die einfache Anfangsbedingung

$$v = v(x, t = 0) = v_0 = \text{const} \quad \text{Gl. 7-2}$$

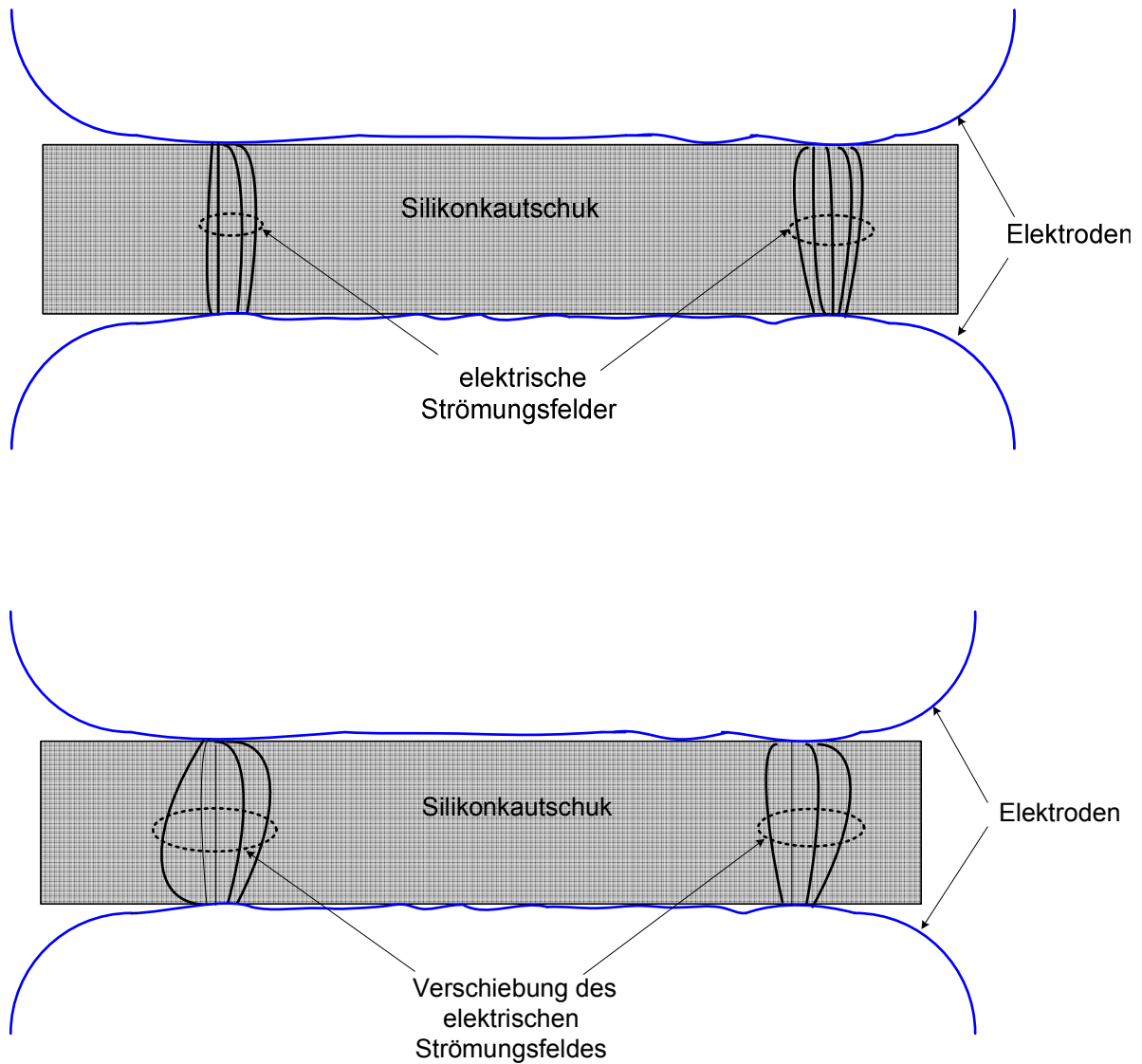


Abbildung 47: Schematischer Stromverlauf

An der Oberfläche $x = 0$ gilt die Randbedingung, dass eine sprunghafte Änderung der Oberflächentemperatur auf den Wert v_s stattfindet und für $t > 0$ konstant bleibt.

Bei sprunghafter Änderung der Oberflächentemperatur von v_0 auf v_s lautet die Temperaturverteilung

$$\frac{\Theta}{\Theta_s} = \frac{v - v_0}{v_s - v_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{at}} = \operatorname{erfc} \zeta \quad \text{Gl. 7-3}$$

mit der Anfangsbedingung : $\Theta = v - v_0$

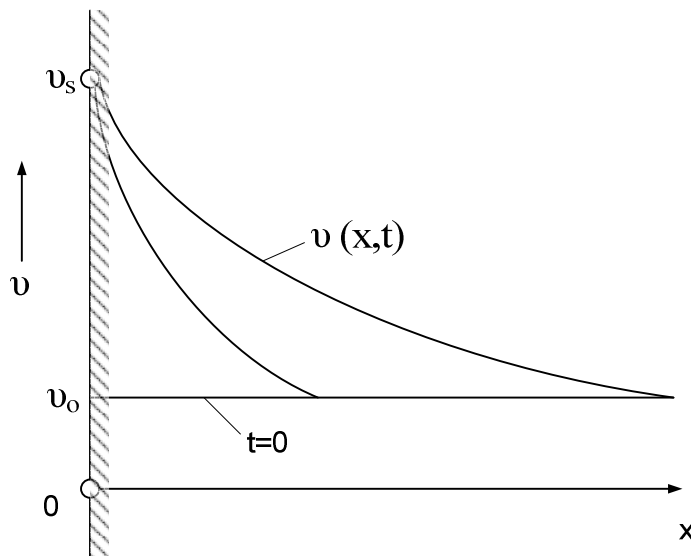


Abbildung 48: Erwärmung eines Körpers an der Oberfläche ($x=0$)

Die Temperaturverteilung lässt sich mit Hilfe einer Variablenkombination ermitteln. Hier nutzt man dafür entsprechende Tabellenwerte, die jedoch für schlecht wärmeleitfähige Materialien, wie dies in unserem Fall ist, nicht verfügbar sind.

Die Eindringtiefe der Wärme d lässt sich näherungsweise mit Hilfe der Gleichung 7-4 errechnen:

$$d = \sqrt{\frac{\pi \lambda}{c \rho}} t_s \quad \text{Gl. 7-4 [98]}$$

Wobei,

Spezifisches Gewicht: $\rho = 1,08 \text{ g/cm}^3$

Wärmeleitfähigkeit: $\lambda = 0,56 \text{ W/K}\cdot\text{m} = 0,0056 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$

Spezifische Wärmekapazität: $c_s = 1,48 \text{ J/g}\cdot\text{K}$

Stromflussdauer: $t_s = 10 \text{ ms}$

Die Eindringtiefe der Wärme während $t_s = 10 \text{ ms}$ wurde zu $d \approx 0,1 \text{ mm}$ ermittelt. Das bedeutet, dass nur eine Materialschicht von $0,1 \text{ mm}$ unter der Oberfläche erwärmt wird, d.h. dass die gesamte Wärme in diesem Fall an der Oberfläche erzeugt wird.

Eine Abschätzung der Temperatur ist nicht möglich, da wegen der ungleichmäßigen Kontaktierung nur einzelne Zonen erwärmt werden, deren Volumen

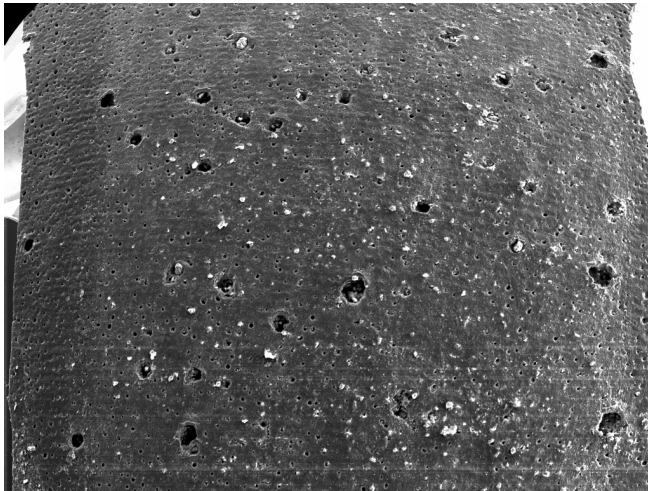
sich aus der Eindringtiefe der Wärme ergibt, und das Volumen dementsprechend sehr klein ist. Es ist anzunehmen, dass als Folge der hohen Erwärmung dieser sehr kleinen Silikon-Volumina das Compound-Material dort örtlich verdampft.

7.8 Oberflächeneffekt

Bedingt durch eine hohe konzentrierte Strombelastung an der Oberfläche der elektrischen Berührungsstellen zwischen leitfähigem Silikonkautschuk und Elektrode findet dort eine schnelle adiabatische Erwärmung statt [36], [99]. Wenn die Temperatur rapide an der Oberfläche ansteigt (die Erwärmung im Inneren kann vernachlässigt werden (Kapitel 7.7)), wird die Verdampfungstemperatur der Kunststoffschicht überschritten und kommt es zu deren Zersetzung und zur Entstehung von Zersetzungsgas. Bei Widerständen aus keramisch gebundenen Kohlenstoffen entsteht wegen der besseren thermischen Beständigkeit kein Zersetzungsgas. Abbildung 49 zeigt die Oberfläche eines Widerstandes aus leitfähigem Silikonkautschuk nach der Strombeanspruchung. Es sind die elektrischen Kontaktstellen (a-spots) leicht zu erkennen, an denen der Zersetzungsprozess begonnen hat.

Während der Tests konnte immer wieder am Rand der Scheibe eine Gasabgabe als Ergebnis der Emission des Zersetzungsgases beobachtet werden. Das bedeutet jedoch nicht, dass eine Ablation nur am Rand stattfindet. Die Zersetzung des Materials erfolgte auch, wie in Abbildung 51 zu sehen ist, bei anderen elektrischen Berührungsstellen hoher Stromkonzentration.

a)

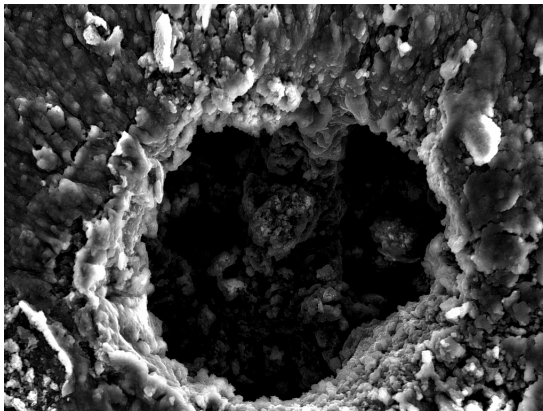


SEM MAG: ---
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 01/06/10
Device: TS5130SB

Vega ©Tescan
BTU Cottbus

b)



SEM MAG: 700 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 01/06/10
Device: TS5130SB

100 um

Vega ©Tescan
BTU Cottbus

Abbildung 49: REM - Aufnahme der lokalen Abbrandstellen

a) Übersicht

b) Detailansicht einer hochkonzentrierten Stromübergangsstelle
(Verdampfungsstelle)

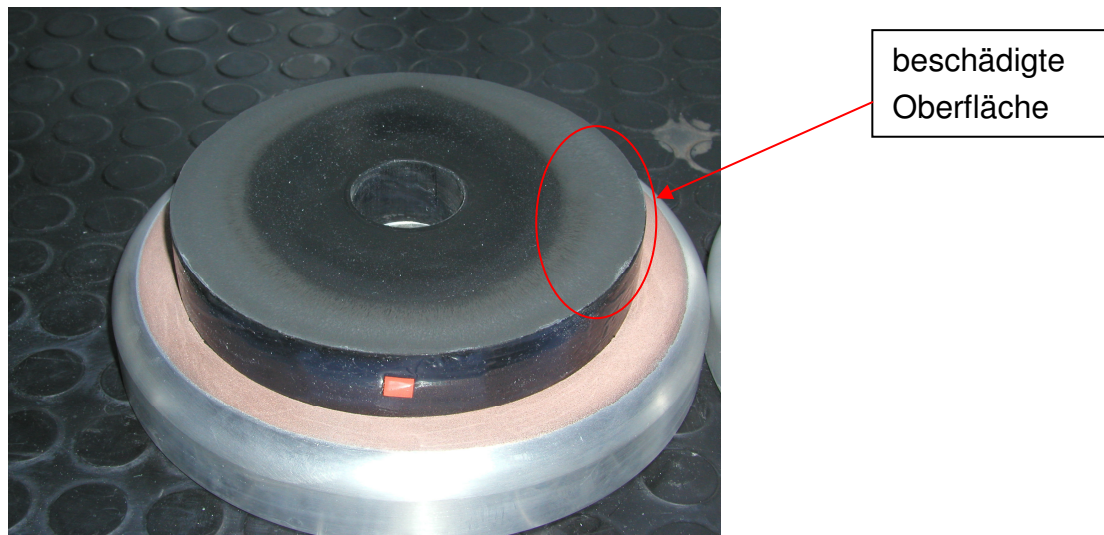


Abbildung 50: Ansicht der Scheibe nach Strombeanspruchung - Probe A

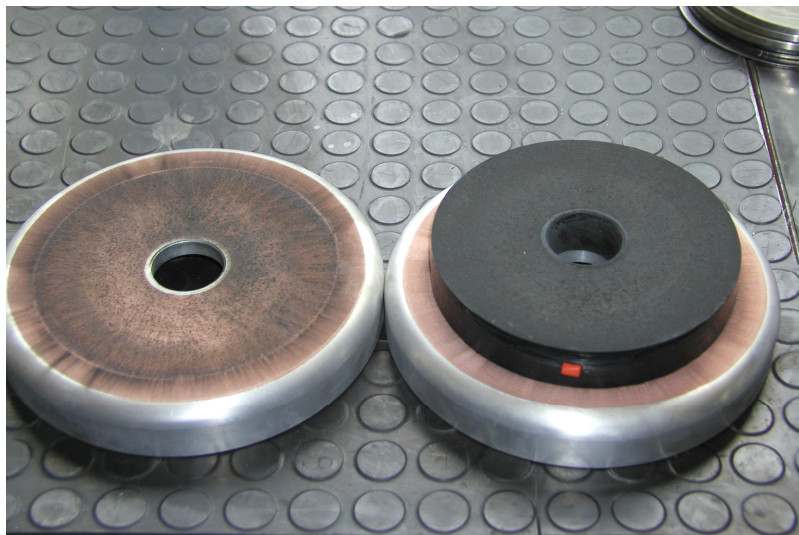


Abbildung 51: Ansicht der Scheibe nach Strombeanspruchung - Probe B

Der Lage der Abbrandstellen und der Unterschied zwischen Probe A und B konnte aus der makroskopischen Rauigkeit und der Nicht-Planparallelität der Elektrode erklärt werden (Kapitel 4.5). Die abgebrannte Fläche in Abbildung 50 liegt näher am Rand der Scheibe, bedingt durch die bessere Kontaktierung dieses Bereiches als Folge der nicht-planparallelen Oberfläche der Elektrode. In Abbildung 51 ist die gesamte Oberfläche der Scheibe mit Abbrandstellen versehen. Begründet ist dies durch die gleichmäßigere Kontaktierung als Folge einer besseren Anpressdruckeinstellung und der elasti-

schen Anpassung des Silikonkautschuks. Allerdings ist auch hier der randnahe Bereich stärker geschädigt.

Wie schon erwähnt, beginnt der Zersetzungsprozess in den niederohmigen Bereichen der Berührungsstellen (charakteristische Zersetzungsinseln). Das dort entstehende Gas strömt unter hohem Druck in allen Richtungen. Der Druck ist umso größer, desto mehr Material zersetzt wird. Dies steht auch in Korrelation mit der lokal umgesetzten Energie [100]. In Abbildung 52 ist dieser Prozess dargestellt.

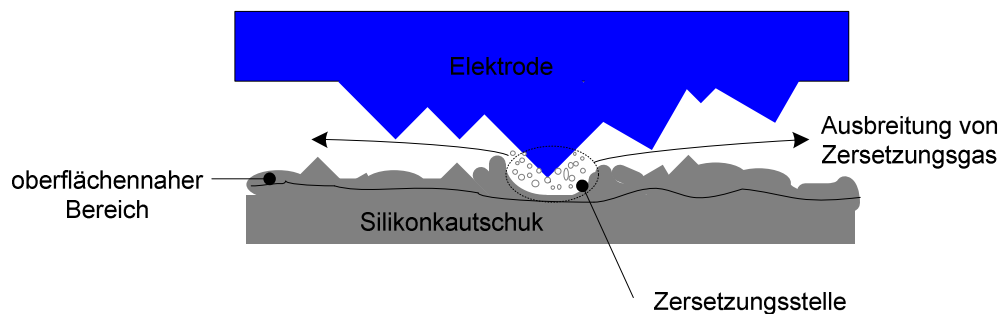


Abbildung 52: Zersetzungsprozess

Da das Gas in dem Versuchsaufbau nur nach außen abströmen konnte, lagern sich am Rand der Elektrode regelmäßige, strahlenförmige Abbrandrückstände ab (Abbildung 53).



Abbildung 53: Strahlenförmige Abbrandrückstände

Überall sichtbar sind die schwarzen Spuren von Ruß, welcher nach der Zersetzung freigesetzt wurde und mit dem Gas ausgeströmt ist. Als weiterer

Zersetzungsrückstand des Silikonkautschuks bleibt Siliziumdioxid (SiO_2) zurück [101].

Mit steigender elektrischer Beanspruchung nimmt auch der Zersetzungsprozess zu. Das entstehende Gas erzeugt lokal einen relativ hohen Druck, wodurch der elastische Silikonkautschuk von der Elektrode weggedrückt wird. Dies führt zur Separation zwischen Elektrode und leitfähigem Silikonkautschuk, verbunden mit Lichterscheinungen (Lichtbogen).

Durch den hohen Druck des Zersetzungsgases kommt es örtlich zum Trennen von den Elektroden. Dadurch wird die Kontaktfläche verringert und der lokale Widerstand steigt. Der Strom kommutiert auf andere Bereiche, die noch nicht so heiß und somit weniger hochohmig sind. Deshalb konnte keine Unterbrechung der Stromführung gemessen werden.

Nach [102] tragen zum Trennen von den Elektroden auch elektrodynamische Kräfte bei. Da die Elektroden mit dem Material nicht fest verbunden sind, wirken bei Hochstrombelastung elektrodynamische Repulsionskräfte. Sind die Scheiben stark angepresst, ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer solchen Situation gering und nur am Rand der Scheibe möglich. Der Effekt könnte ausgeprägt bei schwach oder unregelmäßig gespannten Proben auftreten. Das Trennen von den Elektroden würde einen drastischen Sprung im elektrischen Widerstand hervorrufen. Dies konnte hier nicht beobachtet werden (Kapitel 9).

8 Oberflächenmodifikation

8.1 Einleitung

Die Modifikation der Oberfläche ist ein Prozess, der als Ziel hat, die Oberfläche des Materials so zu ändern, dass gewisse neue physikalisch-chemische Eigenschaften dominieren. Die Oberflächenänderung bezüglich des Materials für Widerstände aus leitfähigem Silikonkautschuk basiert auf Metallisieren.

Das Metallisieren des Materials wird eingesetzt, um eine sichere elektrische Kontaktierung zu gewährleisten. Die Metallbeschichtung muss folgende Bedingungen erfüllen:

- regelmäßige Dicke der Beschichtung
- ausgezeichnete Haftung
- frei von Verunreinigungen
- hohe Leitfähigkeit
- gute Oxidationsbeständigkeit

Da sich Silikonkautschuk durch eine sehr geringe Oberflächenspannung auszeichnet, was die Beschichtung mit Metall sehr erschwert [67], [68], [69] [70], kann nicht jede Beschichtungsmethode verwendet werden. Eine einfache Beschichtungsmethode, wie z.B. Sprühen der Oberfläche mit Metallspray, hat sich nicht als zuverlässig erwiesen (siehe Anhang 6). In dieser Arbeit wurde das Metallisieren des leitfähigen Silikonkautschuks mit Hilfe des Magnetronspütern erzeugt.

8.2 Magnetronputtern

Magnetronputtern ist eine Methode der physikalischen Abscheidung von Material aus der Gasphase (PVD - physical vapour deposition) (Abbildung 54).

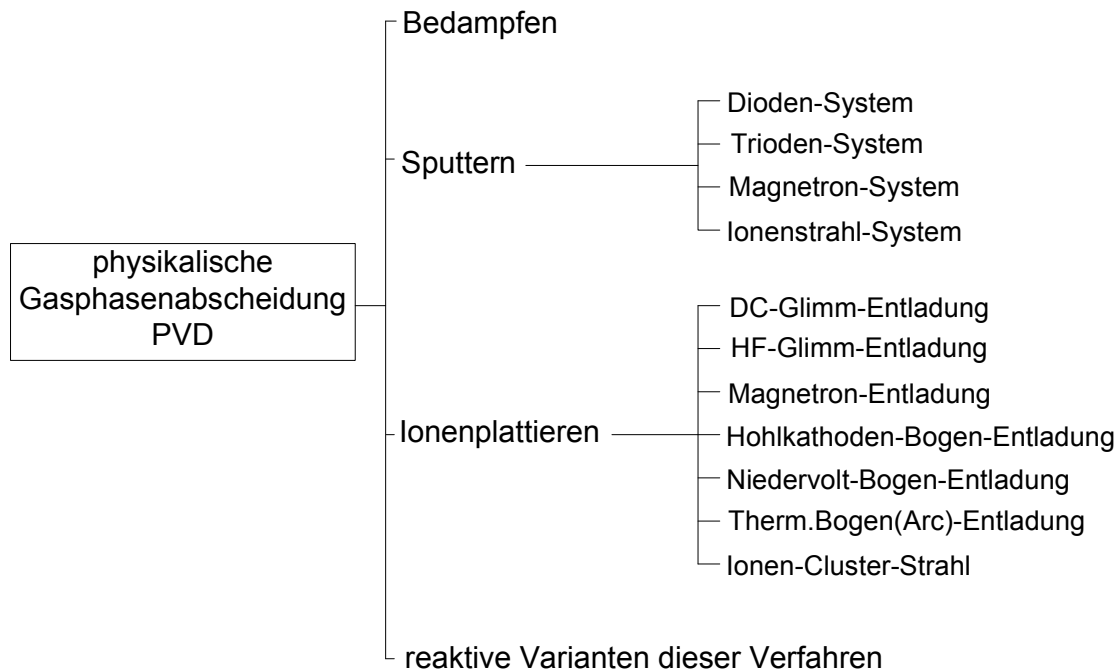


Abbildung 54: Beschichtungstechnologien mit physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD- Verfahren) [72]

Magnetronputtern findet unter Vakuum statt und ist eine Variante der Kathodenzerstäubensverfahren.

Sputtern ist ein Ergebnis von inerte Gas-Ionen-Bombardierung auf das Schichtmaterial (Targetmaterial), das negativ aufgeladen ist. Ion-Targetmaterial-Zusammenstöße resultieren zu einem aus dem Zerstäuben der Atome oder Ione des Targetmaterials und aus der Emission sekundärer Elektronen (Abbildung 55).

Die zerstäubten Atome oder Moleküle schlagen sich als Schicht auf dem Substrat nieder.

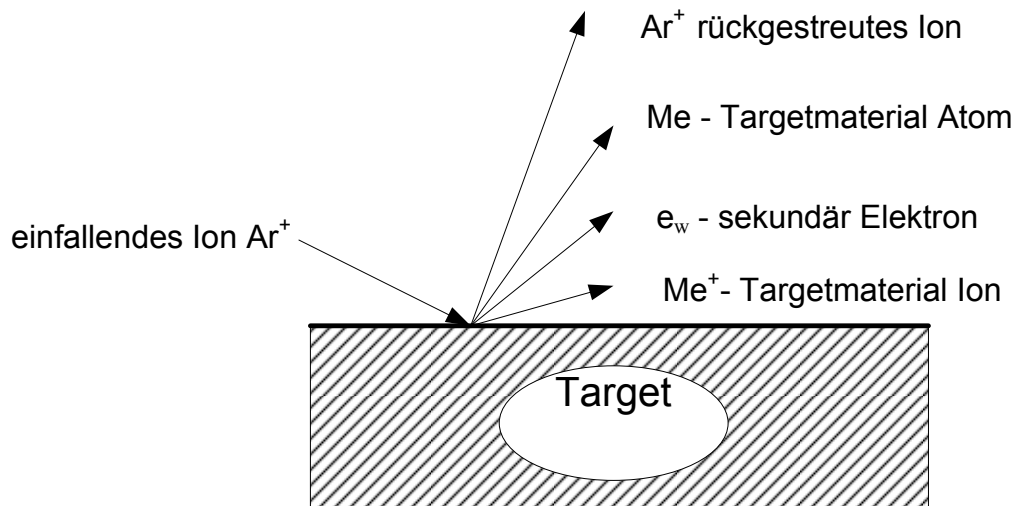


Abbildung 55: Ionenstrahl-Sputtern gemäß Chapman [73]

Beim Magnetronsputtern werden die Kathode und die Glimmentladung von einem magnetischen Feld überlagert. Die Elektronen der Glimmentladung zeigen eine zyklonale Bewegung, deren Orbitzentrum sie in Richtung $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ mit der Driftgeschwindigkeit E/B treibt, wobei \mathbf{E} das elektrische Feld in der Entladung und \mathbf{B} das überlagerte transversale magnetische Feld bezeichnen [74]. Der Aufbau eines Systems für das Magnetronsputtern ist in Abbildung 56 dargestellt.

Als Target dient das zu verdampfende Material, z.B. eine Scheibe aus Aluminium, das sich auf dem Substrat - hier die Oberfläche einer Widerstandsscheibe - niederschlagen soll.

Magnetronsputtern unterscheidet sich von anderen Sputtern-Techniken dadurch, dass sich die Mehrheit des Plasmas infolge des starken magnetischen Feldes auf die Region nahe der Oberfläche des Targetmaterials begrenzt [71].

Das Magnetron WMK (Anhang 7) wird von dem Netzanschlussgerät DPS (Dora Power System) gespeist.

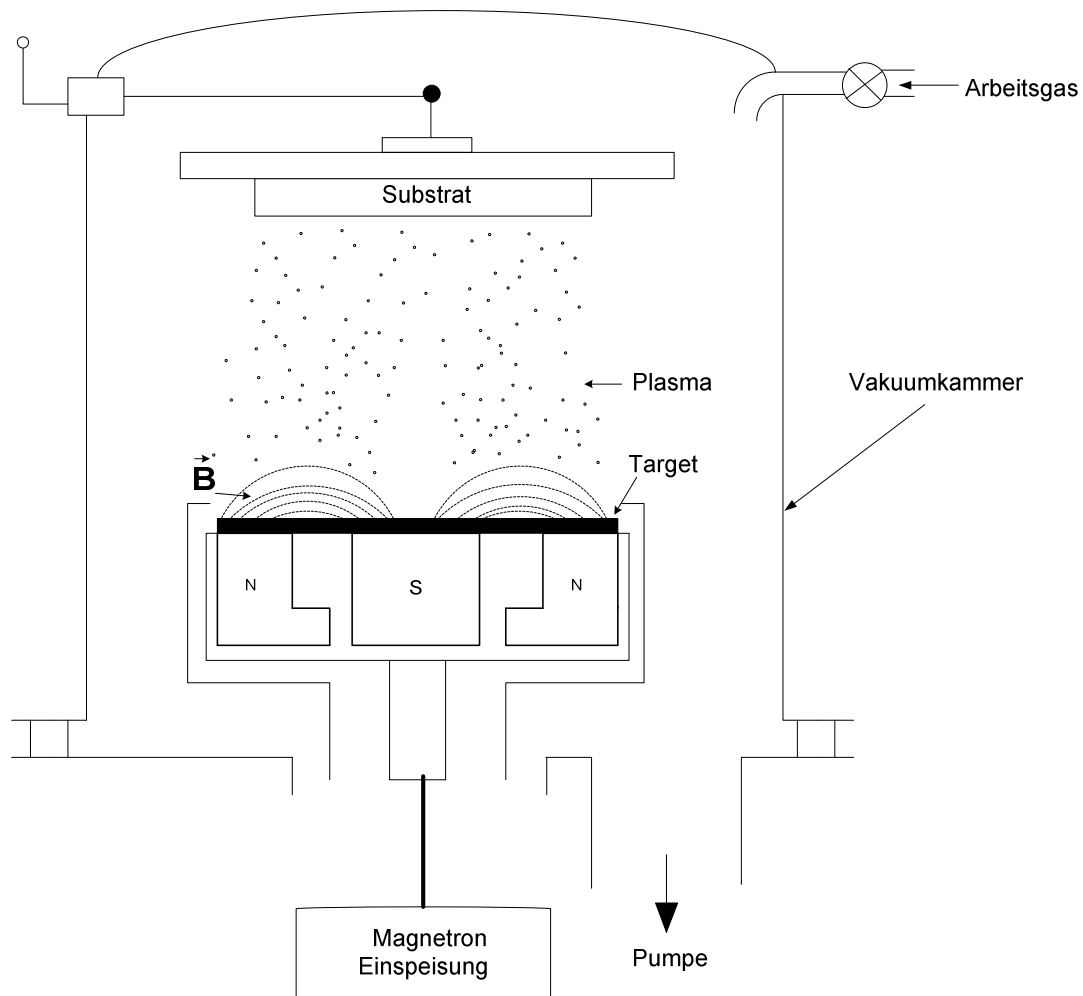


Abbildung 56: Magnetronspütern - konstruktiver Aufbau



Abbildung 57: Dora Power System (DPS)

Das Gerät erzeugt Stromimpulse von 8A/~160 kHz, die mit einer Frequenz von 0,1÷4 kHz moduliert sind (Anhang 8). Diese sinusförmige Modulation erlaubt das Erreichen eines höheren Wirkungsgrades und einer höheren Leistung. Das DPS ist in der Abbildung 57 und 58 dargestellt. Die Schaltung besteht unter anderem aus einem Gleichrichter, einem Impulsgenerator, und einem in Reihe geschaltetem Resonanzkreis LC. Was das DPS von herkömmlichen Netzanschlussgeräten unterscheidet, ist das Vorhandensein von so genannter „Kreisendenleistung“ P_C (Bezeichnung des Herstellers). Diese Leistung spiegelt die Fehlanpassung zwischen Impedanz des Plasmas und Output des Netzanschlussgerätes. Die Wirkleistung P_E wird direkt auf das zerstäubende Material abgegeben. P_E wird durch Impulspakete unterschiedlicher Länge (eng. burst firing control) reguliert. Der Wert der Wirkleistung P_E beeinflusst die Effektivität des Zerstäubens - die Geschwindigkeit der auf dem Substrat niedergeschlagen Schichten ist proportional zu P_E [75], [77]. Insgesamt ist die Leistung des Netzanschlussgerätes eine Summe von P_E und P_C .

Magnetronspattern wurde wegen der geringen thermischen Belastung der Substrate gewählt. Bei anderen Techniken, z.B. Bedampfen, ist das zu beschichtende Material sehr hohen Temperaturen ausgesetzt. Silikonkautschuk ist jedoch nur bis ungefähr 320°C (Kapitel 3.5.2) temperaturbeständig. Für die Auswahl dieser Methode sprechen die gute Haftfestigkeit der Schichten und deren dichte Struktur, sowie das Säubern der Substratoberfläche von Verunreinigungen aufgrund der hohen Energie der auftreffenden Ionen und Atome [79], [92].

Andere Merkmale des Magnetronspatterns, die ebenfalls vorteilhaft sind :

- große Reinheit der Schichten
- hohe Depositionsraten
- Stabilität des Zersträubens und deren Wiederholbarkeit [77]

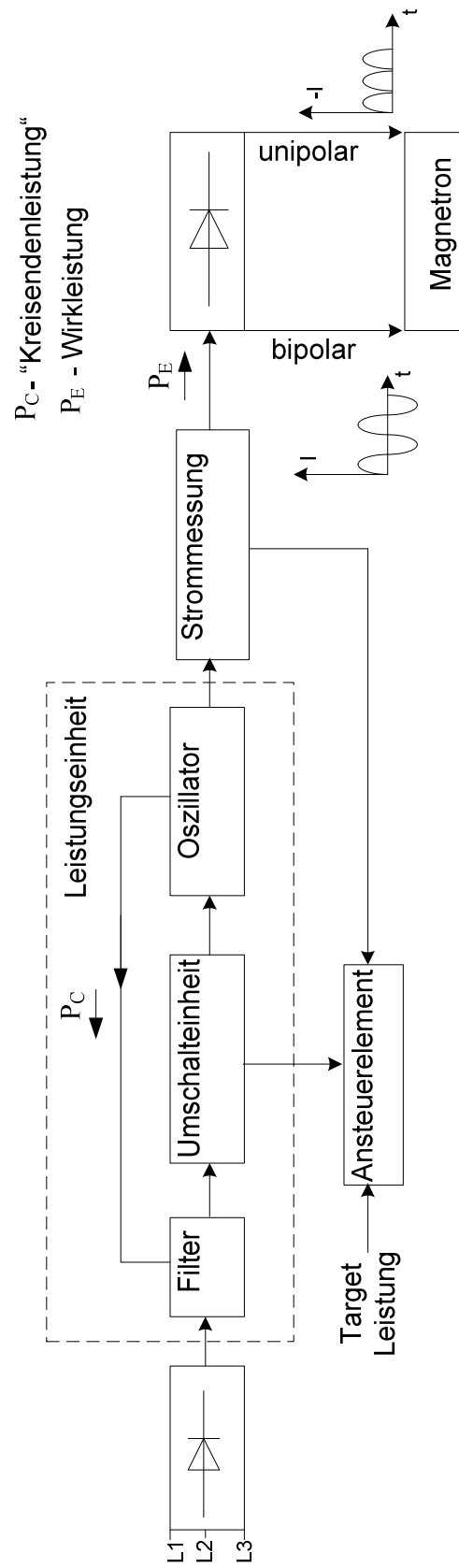
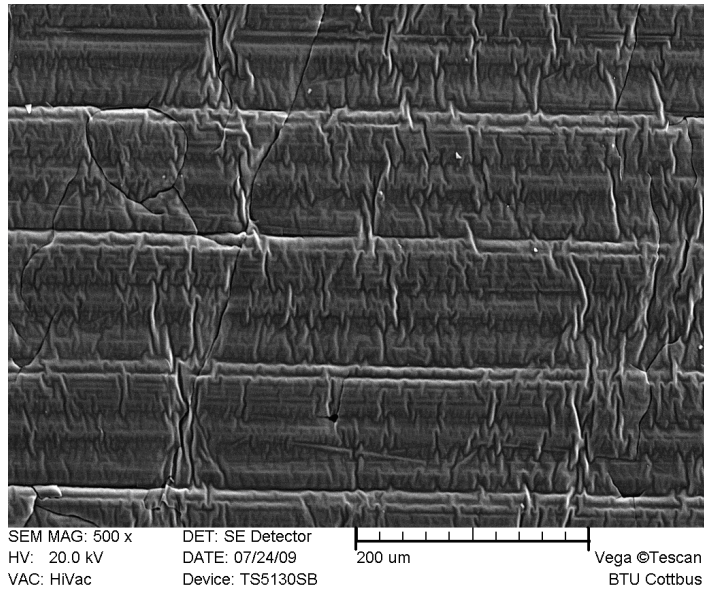


Abbildung 58 : Blockdiagramm Dora Power System (DPS) [78]

8.2.1 Oberflächenstruktur der Beschichtung

Widerstände aus leitfähigem Silikonkautschuk wurden mit Aluminium oder Titan beschichtet. Die Struktur der Metallschicht ist in Abbildung 59 zu sehen.

a)



b)

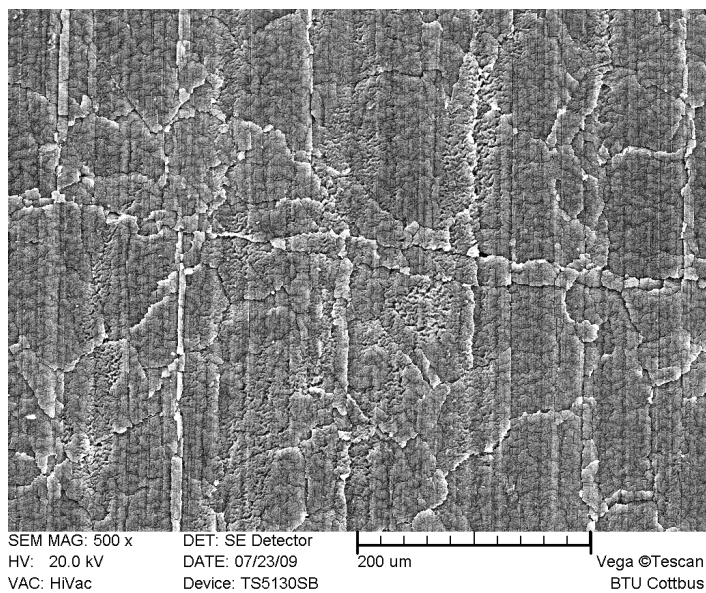


Abbildung 59: Struktur der Beschichtung

a) Titanschicht

b) Aluminiumschicht

Die Struktur der Beschichtung hängt beim Magnetronspütern vom Druck und der Substrattemperatur ab [93]. Die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen lassen sich nach dem Messier-Model beschreiben, bei dem die Struktur der Oberfläche von der Ionen-Energie abhängt (Anhang 9).

Bei den beiden beschichteten Materialien sind spezifische Rillenmuster zu erkennen. Die Ursache dafür wurde in Kapitel 4.3 erwähnt, wonach die Oberflächenstrukturen von der als Form dienenden Metallmatrize stammen, in die der Silikonkautschuk gespritzt wurde.

Die Beschichtung aus Aluminium ist stark brüchig. Dagegen bildet die Titanbeschichtung eine stabile, rissfreie Kontinuität. Von Nachteil ist weiterhin, dass die Aluminiumschicht schnell und stark oxidiert (Abbildung 60).

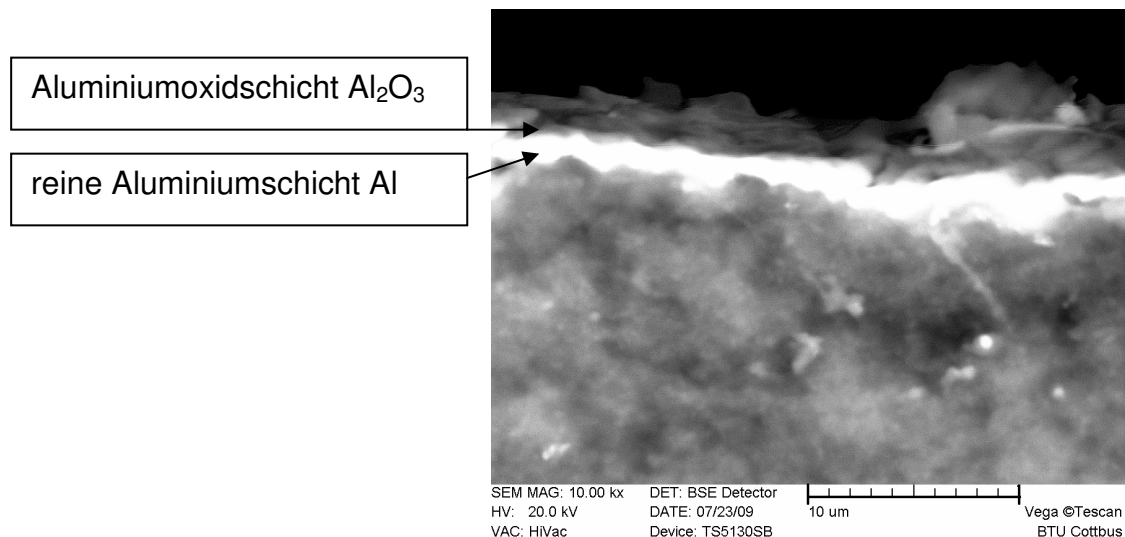


Abbildung 60: Oxidation der Aluminiumschicht

Da Aluminiumoxid nicht elektrisch leitend ist, bildet sich also eine isolierende Schicht, die zu einer Vergrößerung des Kontaktwiderstandes führt. Außerdem ist Aluminiumoxid sehr spröde, sodass bereits leichte mechanische Beanspruchungen weitere Mikrorisse verursachen.

8.2.2 Dicke der Beschichtung

Die Beschichtungsdicke wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und einer Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) abgeschätzt. Die Magnetronspütern-Technologie gewährleistet keine hohe Homogenität der abgelagerten Schicht. Dieser Nachteil lässt sich aber erheblich reduzieren, wenn während des Sputternprozesses das Substrat in Bewegung gesetzt wird. Da, wie schon in der Einleitung hervorgehoben, eine regelmäßige Schichtdicke von großer Bedeutung ist, werden die Substratscheiben mittels einer Karussell-Anordnung während des Beschichtungsprozesses gedreht. Wie in Abbildung 61 zu ersehen ist, hat die Beschichtung dann eine relativ gleichmäßige Dicke.

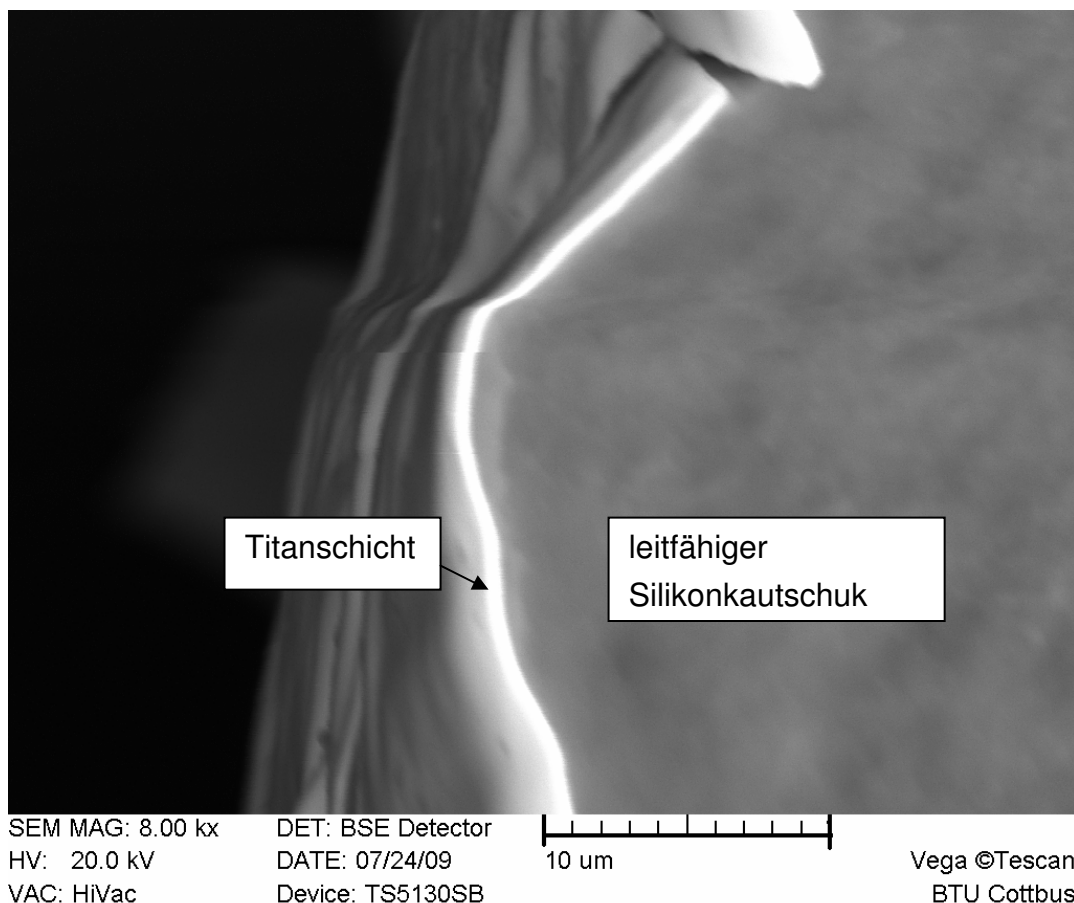


Abbildung 61: Titanbeschichteter Silikonkautschuk (seitliche Aufnahme der Schnittkante)

Die Dicke der Beschichtung variiert von ungefähr 0,5 μm bis einige 10 μm je nach Beschichtungsmaterial (Titan, Aluminium), Dauer der Beschichtung und Wirkleistung P_E des Netzanschlussgerätes. In Abbildung 62 und Abbildung 63 sind die Schichtdicken für Al, C, Si und O bzw. für Ti, C, Si und O dargestellt.

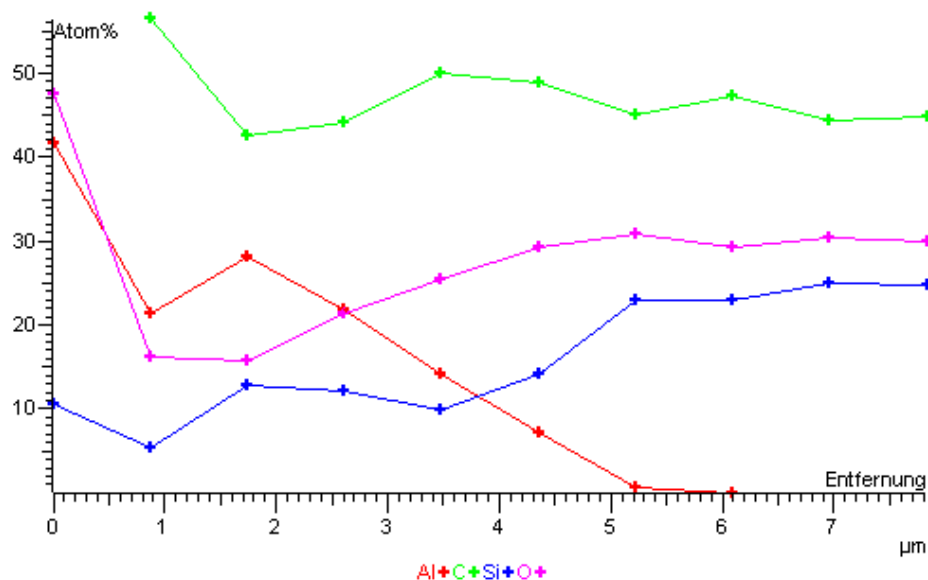
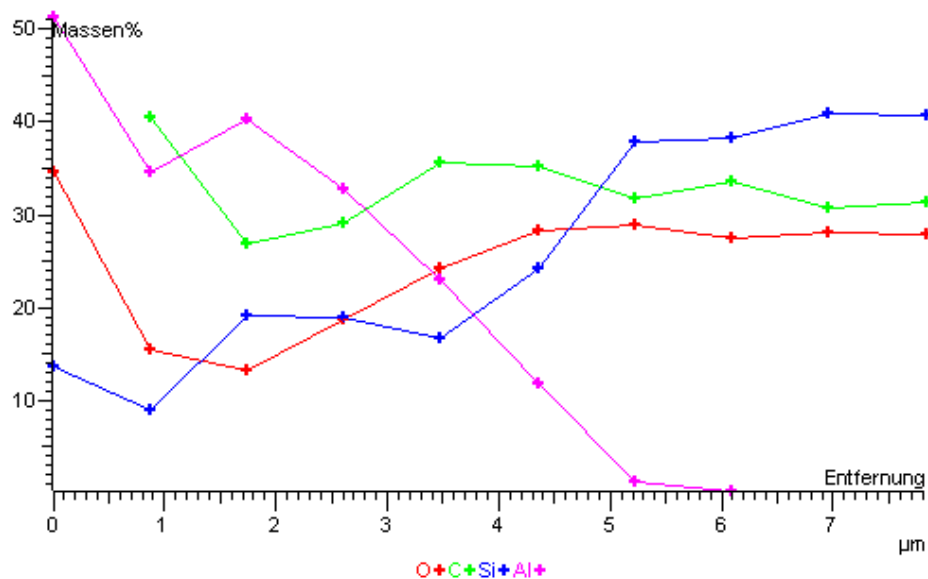


Abbildung 62: EDS-Analyse von aluminiumbeschichtetem leitfähigem Silikonkautschuk
 $P_E = 2,0 \text{ kW}$; $t = 2 \text{ min}$

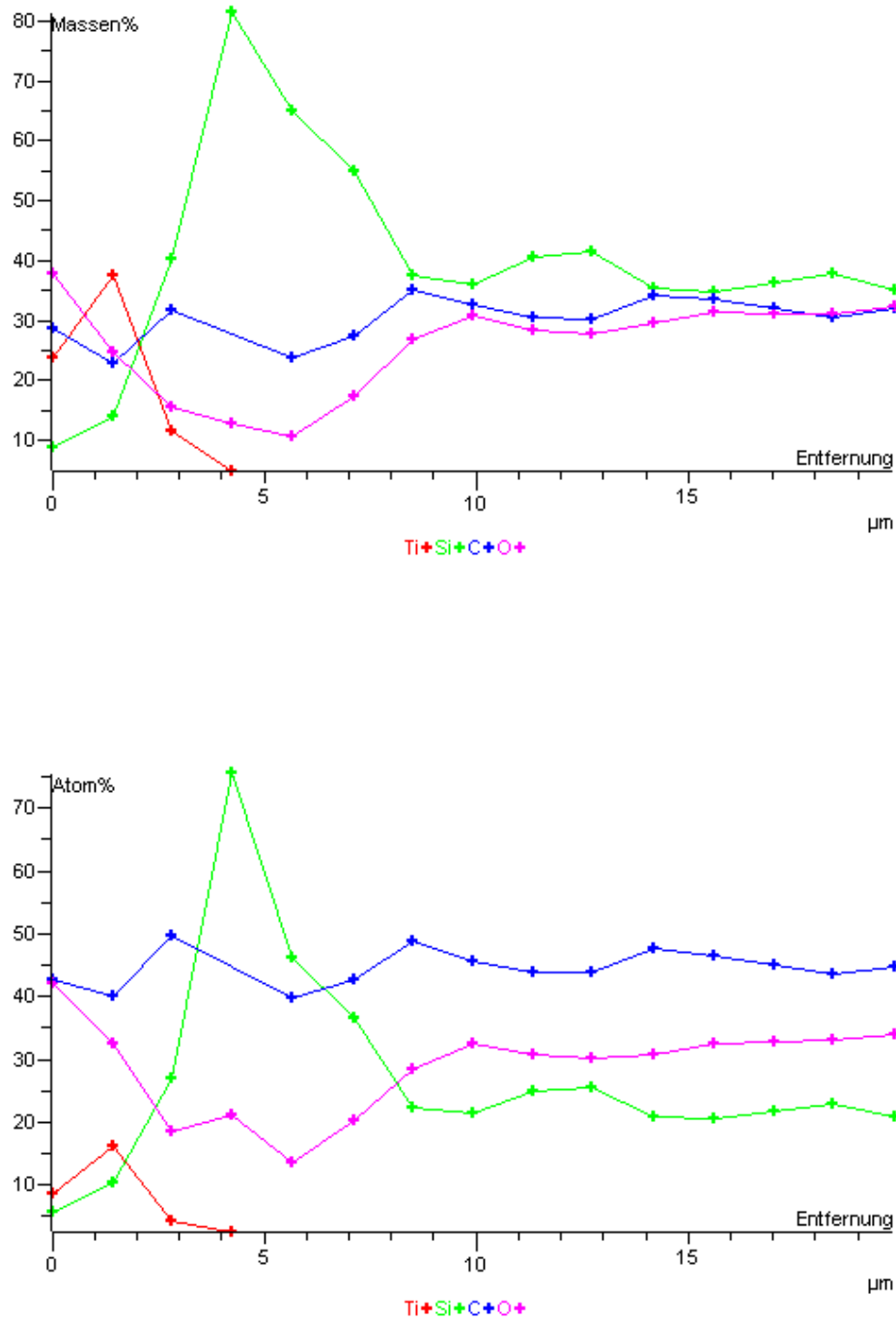


Abbildung 63: EDS-Analyse des titanbeschichteten leitfähigen Silikonkautschuks
 $P_E = 4,3 \text{ kW}$; $t = 6 \text{ min}$

Wegen der Rauigkeit der Oberfläche, der Ungenauigkeit der Messmethode, der Oxidationsprozesse und wegen der Tatsache, dass das zerstäubte Material mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auf das Substrat trifft, konnten keine genauen Ergebnisse für die Schichtdicke gewonnen werden.

Andere Methoden zur Dickenbestimmung sind ebenfalls nicht geeignet. Ein Beispiel ist der „Scratch test“, der wegen der Elastizität des Materials nicht anzuwenden ist.

8.2.3 Haftung von Silikonkautschuk und Beschichtung

Die sehr geringe Oberflächenspannung von Kunststoffen (Silikonkautschuk) behindert die Haftung anderer Materialien [91]. Obwohl die Beimischung von Ruß einen positiven Einfluss auf die Haftung an Silikonkautschuk hat [94], ist die Oberflächenspannung noch immer sehr gering. Die schlechte Haftung war auch bei der Beschichtung des leitfähigen Silikonkautschuks mit Leitsilber (Anhang 6) zu beobachten.

Um eine gute elektrische Kontaktierung zu gewährleisten, muss die Haftung zwischen gesputtertem Metall und Silikonkautschuk sicher gestellt sein. Um die Haftung bestimmen zu können, wurden zwei Methoden verwendet: der Scratch-Test und die Gitterschnittprüfung.

Die „Scratch-Test“-Prüfung erweist sich als ungeeignete Beurteilungsmethode. Die Beschichtung kann die spezifische Kondition des Scratch-Tests nicht erfüllen, denn das Grundmaterial ist zu elastisch.

Die zweite Methode, die Gitterschnittprüfung wurde gemäß DIN EN ISO 2409 (Anhang 10) durchgeführt. Die Prüfung besteht darin, die Materialoberfläche in Gitternetzform einzuschneiden und darauf ein Klebeband aufzubringen. Das Klebeband wird anschließend abgezogen. Die Beurteilung der Haftung

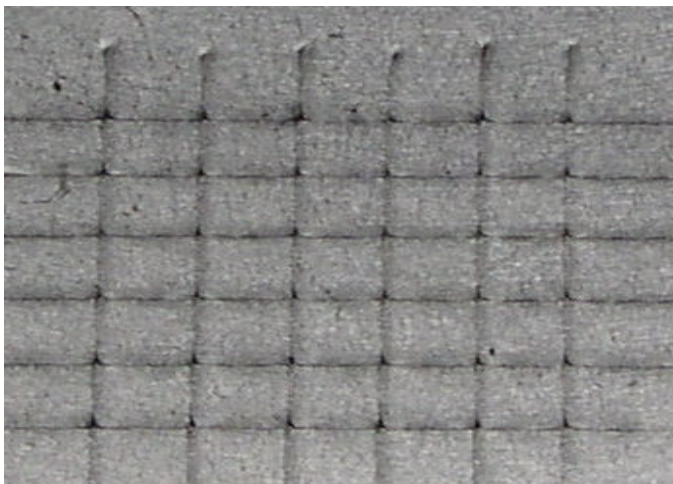


Abbildung 64: Beschichtung nach der Gitterschnittprüfung

wird dann anhand der Abplatzungsfläche getroffen. Es wurde verschiedenen Beschichtungen (unterschiedliche Wirkleistung P_E , Dicken und Dauern des Sputtern) aus Aluminium und Titan geprüft. In allen Fällen hatte die Haftung die höchste Bewertungsnote [95]. Die Beschichtung nach der Prüfung ist in Abbildung 64 dargestellt.

Wenn die Haftung zwischen Metallschicht und Silikonkautschuk schwach ist, bilden sich Luftspalte sowie Bereiche ohne Beschichtung als Folge des Abplatzens der Beschichtung aus. Daraus resultieren unregelmäßige Oberflächeneigenschaften und ein Anstieg des Übergangswiderstandes. Dies würde bei einer Spannungsbeanspruchung zum Versagen des Materials führen.

8.3 Einfluss der Beschichtung auf die Strombelastbarkeit

Nachdem das Material nach dem Sputter-Verfahren beschichtet war, versagte es erst bei einer Spannungsbeanspruchung der einzelnen Scheibe von 2,5-3,5 kV. Dabei floss ein Strom in Höhe von 2,5-3 kA. Durch das Aufbringen der Beschichtung hatte sich die Stromtragfähigkeit um circa 60 % erhöht. Im vorliegenden Fall schienen die angegebene Spannung und die daraus resultierende Stromstärke Grenzwerte für die Festigkeit der Metallbeschichtung zu sein.

Dies gab Anlass zu folgenden Fragen:

1. Warum können nach der Beschichtung bessere Ergebnisse für die Stromtragfähigkeit erzielt werden?
2. Warum versagt das Material?
3. Warum versagt das Material immer am Rand der Scheibe?

zu 1.

Durch die Beschichtung wird der Kontaktwiderstand (Übergangswiderstand) vergleichmäßigt und reduziert [96], was zur Folge hat, dass auf der Oberfläche potentiell hochohmige Bereiche ausgeschlossen werden. Die Beschichtung wurde mittels Magnetron Sputtern aufgetragen. Charakteristisch für diese Methode ist, dass durch die Plasma-Wirkung die Oberfläche des Substrats (leitfähiger Silikonkautschuk) durchdrungen wird, indem die oberflächennahe Schicht abgetragen wird. Dadurch werden an der Oberfläche eventuell vor-

handene Fremdschichten sowie leichte, hochohmige und temperaturunbeständige Moleküle (Hydrophobie-Effekt) [79] entfernt. Da die Metallschicht elektrisch und thermisch stark leitfähig ist und eine hohe Wärmekapazität besitzt, absorbiert sie relativ viel Wärme, wodurch die Kautschukoberflächenschicht weniger stark erhitzt wird. Andererseits liegt die Dicke der Metallschicht in μm Bereich. Damit kann dieser Einfluss nur gering sein.

Ein wichtiger Aspekt, warum das Material nach der Beschichtung einen höheren Strom trägt, könnte dadurch erklärt werden, dass die aufgebrachte Schicht die Anzahl der leitfähigen Kontaktstellen erhöht. Dadurch wird die lokale Stromdichte verringert und somit an der Oberfläche eine örtliche adiabatische Erwärmung im Bereich der elektrischen Kontaktstellen gesenkt.

Abbildung 65 zeigt schematisch die Situation vor und nach der Beschichtung.

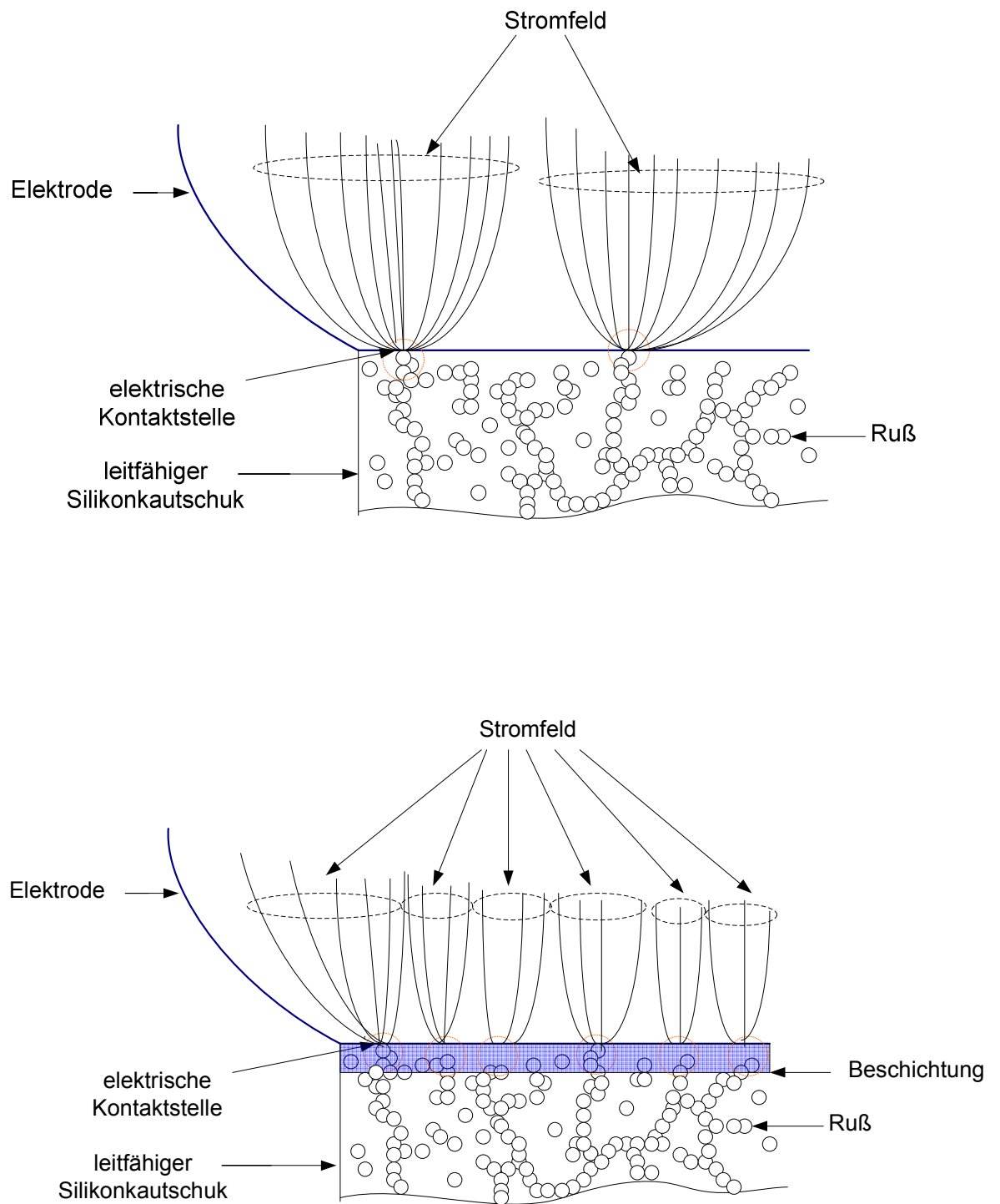


Abbildung 65: Schema Stromfelder ohne und mit Beschichtung

zu 2.

Die Hauptursache ist die gleiche wie ohne Beschichtung und ist begründet im lokalen Zersetzungsprozess der Kontaktstellen, wie Abbildung 66 zeigt. Die Punkte zeigen die Stellen, wo Erhitzung und Verdampfung, bedingt durch höhere Stromdichte, stattgefunden hat. Sämtliche Stellen zeigen runde und ovale Konturen, was auf schnelle thermische Verdampfung hinweist.

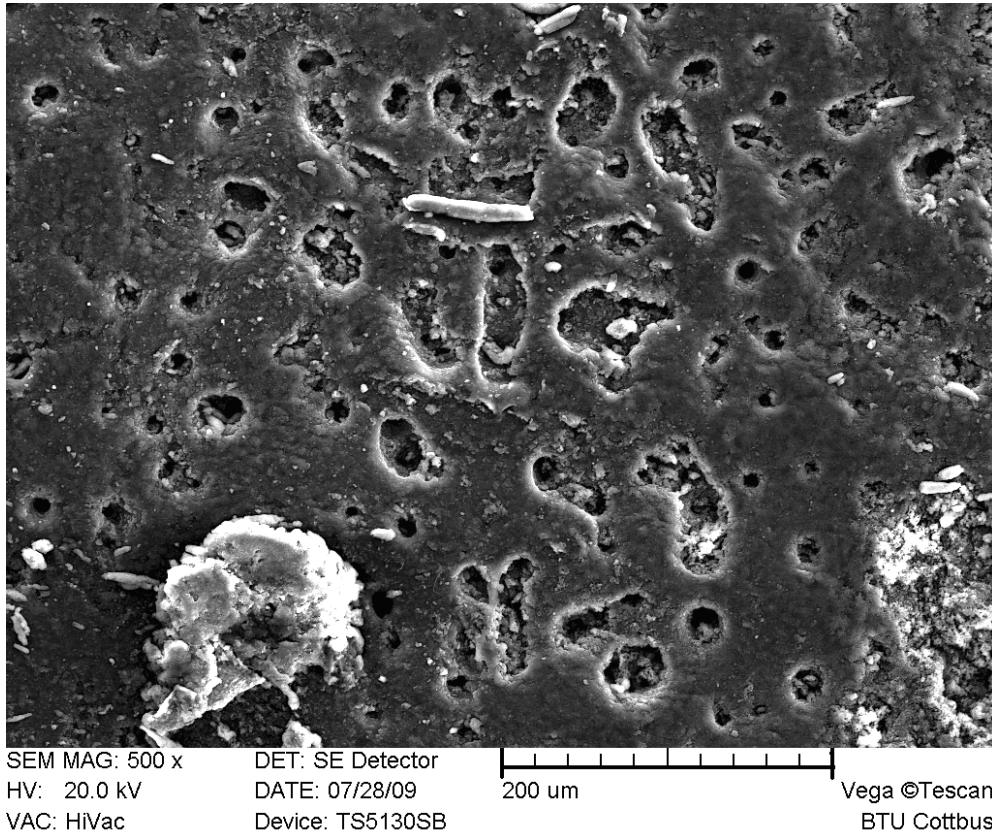


Abbildung 66: REM - Aufnahme der lokalen Abbrandspuren

zu 3.

Warum treten diese Effekte hauptsächlich am Oberflächenrand der Scheibe auf - Abbildung 67?

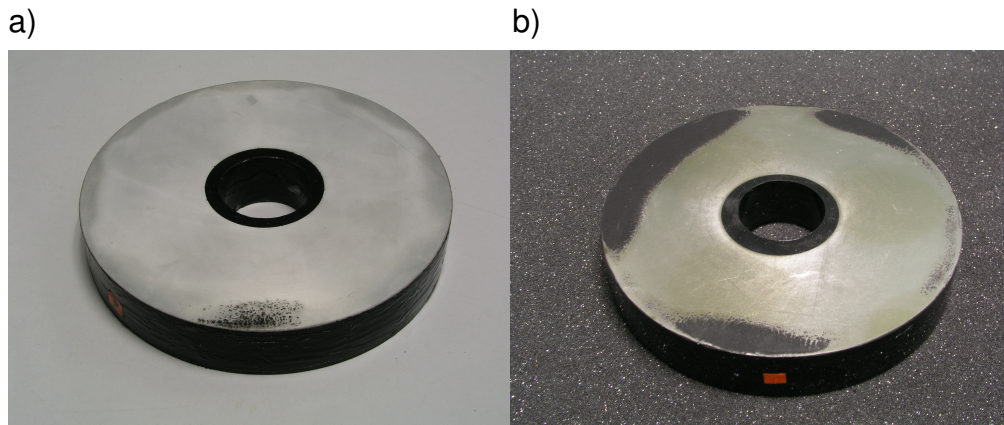


Abbildung 67: Beschädigungen am Oberflächenrand

- a) Aluminiumbeschichtete Scheibe
- b) Titanbeschichtete Scheibe

Da kein exakter Nachweis geführt werden könnte, mussten mehrere Annahmen gemacht werden.

Erste Annahme

Die Metallelektroden wurden mit einer Drehmaschine hergestellt. Dies hatte eine konkave Gestaltung zur Folge, was in dem Kapitel 4.5 nachgewiesen wurde. Die Kontaktierung zwischen Compound und Elektrode ist dadurch am Rand der Scheibe besser. Die bessere Kontaktierung führt zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit. Daraus resultiert ein konzentrierter Stromfluss, welcher eine schnelle adiabatische Erwärmung an der Oberfläche hervorruft, wodurch es örtlich zu einem Zersetzungsprozess kommt.

Zweite Annahme

Diese Vorstellung geht davon aus, dass die Kontaktstellen fest sind. Das bedeutet, dass es während der Stromführung nicht zur lokalen Trennung zwischen der Silikonscheibe und den Elektroden kommt. Somit könnte die Materialablation am Rand der Scheibe folgendermaßen erklärt werden:

Bedingt durch die Tatsache, dass der elektrische Widerstand der Beschichtung sehr klein ist, und durch der Skin-Effekt der Strom vor allem am

äußeren Rand des Materials fließen wird, könnte die hohe Stromdichte zur Erwärmung und Zersetzung des Kunststoffes im äußeren Bereich der Scheibenoberfläche führen.

Dritte Annahme

Die dritte Annahme befasst sich mit dem Einfluss der hohen elektrischen Feldstärke.

Diese könnte das Versagen des Materials am Rand der Scheibe in zweierlei Hinsicht hervorrufen:

Erstens, wie schon in Kapitel 3.6 angedeutet wurde, begünstigt die elektrische Feldstärke die elektrische Leitfähigkeit. Da die Feldstärke am Rand der Scheibe (Schnittstelle von drei verschiedenen Materialien: Metall-Elektrode, Silikonkautschuk und Luft) immer den höchsten Wert hat, befindet sich dort auch die höchste Stromdichte.

Zweitens könnte die extrem hohe elektrische Feldstärke auch Feldemission hervorrufen (Kapitel 7.5).

Vierte Annahme

Diese Gedanken gehen von einer lokalen Trennung zwischen Elektrode und Compoundmaterial durch elektromagnetische Abstoßungskräfte aus. Dadurch bildet sich am Rand der Scheibe ein Luftspalt. Wegen der hohen elektrischen Feldstärke kommt es zum Spannungsüberschlag zwischen Elektrode und der leitenden Silikon- bzw. Beschichtungsoberfläche. Da der an dieser Stelle entstehende Lichtbogen das Material stark erwärmt [26], tritt eine sofortige Materialverdampfung ein.

Zur ersten Annahme

Die bewiesene bessere elektrische Kontaktierung am Rand der Scheibe führt zu größerem Stromfluss in diesem Bereich (siehe Kapitel 4.5). Die erste Annahme wird also als richtig eingeordnet.

Zur zweiten Annahme

Der Skin-Effekt wird durch das magnetische Feld hervorgerufen und zeichnet sich durch unterschiedliche Stromdichteverteilung im Querschnitt des Leiters aus. Diese Stromdichteunterschiede sind umso ausgeprägter je größer folgende Parameter sind:

- Stromfrequenz
- relative Permeabilitätszahl des Leiters
- Leitfähigkeit des Leiters
- Querschnitt des Leiters

Die größte Stromdichte befindet sich immer an der Oberfläche des Leiters. Da bei dem Versuchsaufbau die Aluminiumelektroden mit großem Querschnitt (Außendurchmesser beträgt $D_1 = 152 \text{ mm}$ und Innendurchmesser $D_2 = 37 \text{ mm}$) verwendet wurden und der Stromimpuls nicht konstant ist, muss der Skin-Effekt in der Metallelektrode berechnet werden.

Als Maß für die Änderung der Stromdichte dient ein Begriff, der als Eindringtiefe bezeichnet wird. Die Eindringtiefe δ gibt die Tiefe an, bei der die Stromdichte um den Faktor e^{-1} im Vergleich zur Stromdichte an der Oberfläche des Leiters abgesunken ist (Abbildung 68).

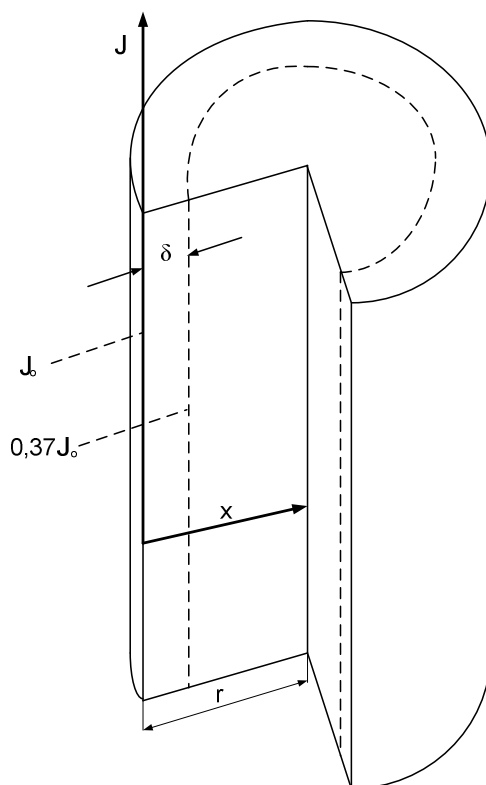


Abbildung 68: Stromverdrängung

J - Stromdichte

J_0 - Maximalwert der Stromdichte

δ - Eindringtiefe

R - Radius des Materials

x - Abstand von der Oberfläche

Nimmt man an, dass der Strom sich gleichmäßig über den Ringquerschnitt eines Rundleiters

$$A = \pi r^2 - \pi (r - \delta)^2$$

verteilt, so kann die Eindringtiefe δ ermittelt werden [80]:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho_{Al}}{\omega\mu}} = \sqrt{\frac{2\rho_{Al}}{\omega\mu_0\mu_r}} \quad \text{Gl. 8-1}$$

wobei,

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$$

ω – Kreisfrequenz

f - Stromfrequenz

ρ_{Al} – elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums

μ - Permeabilität

μ_0 – Permeabilitätskonstante des Vakuums

μ_r – relative Permeabilitätszahl des Aluminiums

Für Aluminium (Annahme: $\mu_r = 2$) ergibt sich bei 50 Hz als Eindringtiefe:
 $\delta = 12,3 \text{ mm}$

Zusätzlich wurde auch eine Simulation mit Hilfe des Programms CST Studio Suite™ 2009, Modul CST EM Studio (Auflöser im Zeitbereich, engl.: LF Time Domain Solver) durchgeführt. Bei der Berechnung wurde ein Stromimpuls verwendet, der im vorhergehenden Versuch gemessen wurde (siehe Kapitel 9). Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 69 dargestellt.

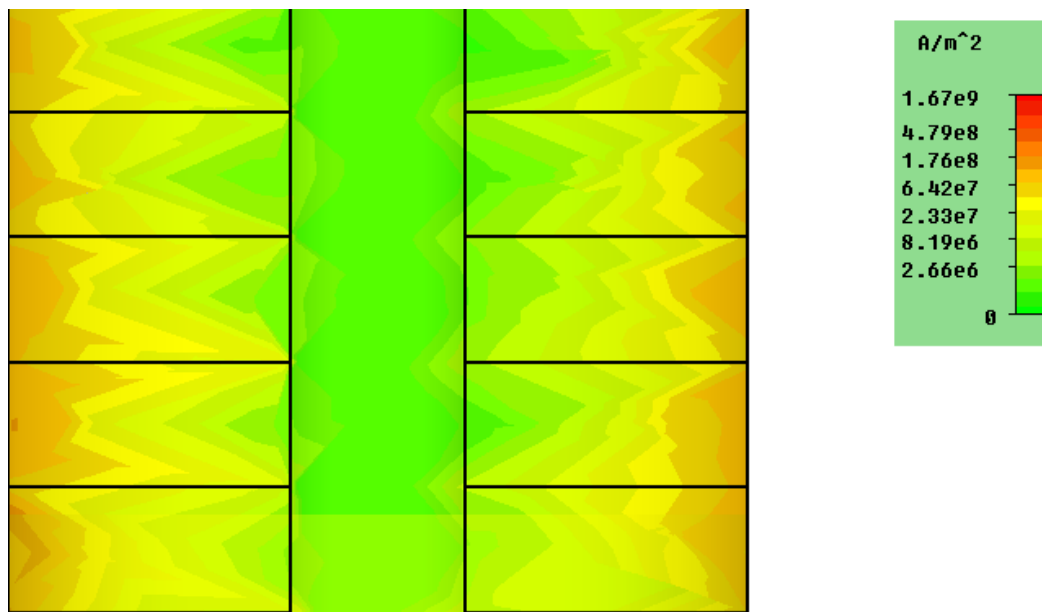


Abbildung 69: Stromdichteverteilung in den Elektroden bei Impulsbeanspruchung

Wie deutlich zu erkennen ist, wird der Strom an den Rand der Elektroden verdrängt. Das hat zur Folge, dass der Strom vor allem am Rand der Elektroden fließt.

Zur dritten Annahme

Diese Annahme ist falsch. Die Begründung dafür ist folgende:

Der mit Ruß vernetzte Silikonkautschuk ist sehr leitfähig. Dies bedeutet, dass der Einfluss der elektrischen Feldstärke auf seine Leitfähigkeit vernachlässigbar ist (Kapitel 6.6). Die Feldstärke könnte auch nicht große Werte annehmen, weil die Dielektrizitätszahl mit der Rußkonzentration [81], [82] steigt. Das hat zur Folge, dass der hochleitfähige Silikonkautschuk eine sehr große Dielektrizitätszahl besitzt [39], [83]. Wegen des relativ geringen Dielektrizitätszahlunterschiedes kommt es zu keiner wesentlichen Feldstärkeerhöhung. Weiterhin ist die Feldsteuerung dank der Konstruktion der Elektroden zu erwähnen. Eine extrem hohe elektrische Feldstärke tritt also nicht auf und die Feldemission kann ausgeschlossen werden.

Zur vierten Annahme

Wegen des angepassten Anpressdrucks ist eine Auswirkung der Abstoßungskräfte unwahrscheinlich. Die entstehende Spalte am Rand und Lichtbogenentzündung sind Folgen der Zersetzungsprozesse und des Gasaustritts.

Ergebnis:

Die Ursache für das Auftreten der Beschädigung am Oberflächenrand der Scheibe ist also auf die bessere Kontaktierung und den Skin-Effekt in den Metallelektroden zurückzuführen.

Es ist jedoch nochmals darauf hinzuweisen, dass derartige Beschädigungen auf durch Magnetronspattern beschichtetem Compound erst bei wesentlich größeren Stromstärken auftraten als bei unbeschichteten oder durch Sprühen beschichteten Scheiben (siehe auch Kapitel 9 und Abbildung 77).

9 Verhalten des Silikonkautschuks unter Hochstrombelastung

Wie schon in [84], [85], [86] erwähnt wurde, beschränkt sich der Einsatz mit Ruß gefüllter Polymere bisher auf niedrige Stromwerte (bzw. Stromdichten $\ll 10 \text{ A/cm}^2$ [87]).

Eine Ausnahme in der Verwendung solcher Materialien findet man in der Kurzschlussstrombegrenzung. Hier werden die Materialien aber mit spannungsabhängigem Widerstand (Varistor) kombiniert [84], [85], [87], [88], [89]. Da das Material z.B. für Dämpfungswiderstände entsprechend seiner Funktion und Wirkungsweise eine hohe elektrische Belastung aushalten soll, muss das Verhalten und die Strombelastbarkeit des leitfähigen Silikonkautschuks geprüft werden.

Der in unseren Versuchen durch das Material fließende Strom betrug circa 2 kA. Die Querschnittsfläche des Materials war $170,7 \text{ cm}^2$.

Daraus lässt sich die aufgetretene mittlere Stromdichte errechnen:

$$J = 2000/170,7 = 11,72 \text{ A/cm}^2$$

Da im Kontaktbereich die Stromführung nur in diskreten elektrischen Berührungsstellen stattfinden kann, deren Fläche auf 0,1 % der gesamten Fläche geschätzt wird (Kapitel 4.4), betrug dort die wirklich stromtragende Fläche:

$$A_W = 0,001 \cdot 170,7 = 0,1707 \text{ cm}^2$$

und die Stromdichte

$$J = 2000/0,1707 = 11720 \text{ A/cm}^2$$

Bei den Versuchen zur Ermittlung der maximal möglichen Stromtragfähigkeit im Kontaktbereich waren die einzelnen Scheiben mit einem definierten Spannungsimpuls beansprucht. Die Amplitude der Spannungsimpulse wurde schrittweise erhöht (Abbildung 70). Der Versuch dauerte bis zum Versagen des Materials (Auftritt des Oberflächen-Effektes). Weitere elektrische Beanspruchungen führten zu ausgeprägten Oberflächen-Effekten. Diese Effekte

sind auf die Beschädigung der Oberflächenstruktur zurückzuführen, die bei einer weiteren Beanspruchung eine noch extremere Zerstörung hervorrufen. Deshalb wurden schon nach der ersten Oberflächenbeschädigung die meisten Versuche beendet.

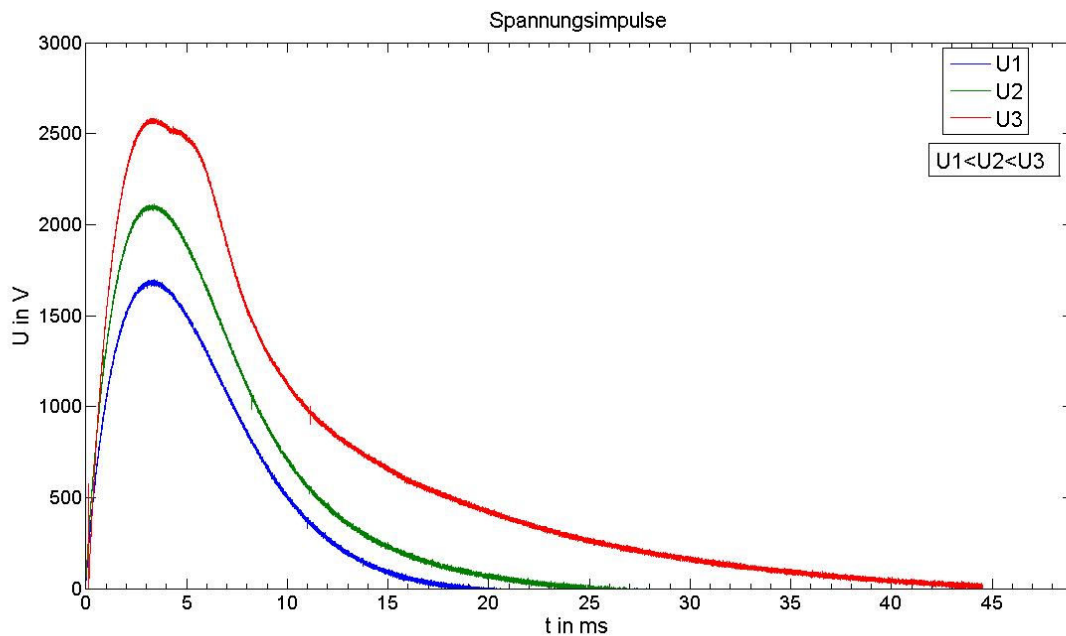


Abbildung 70: Spannungsimpulse

Aus der Strom-Spannungscharakteristik (Abbildung 71) lassen sich bei erfolgreichen Versuchen folgende Merkmale ableiten:

- keine Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung
- das Material verhält sich gemäß dem Ohmsches Gesetz (Strom steigt linear mit der Spannung)

Dies zeigt den resistiven Charakter des leitfähigen Silikonkautschuks (Material verhält sich als perfekte Resistanz).

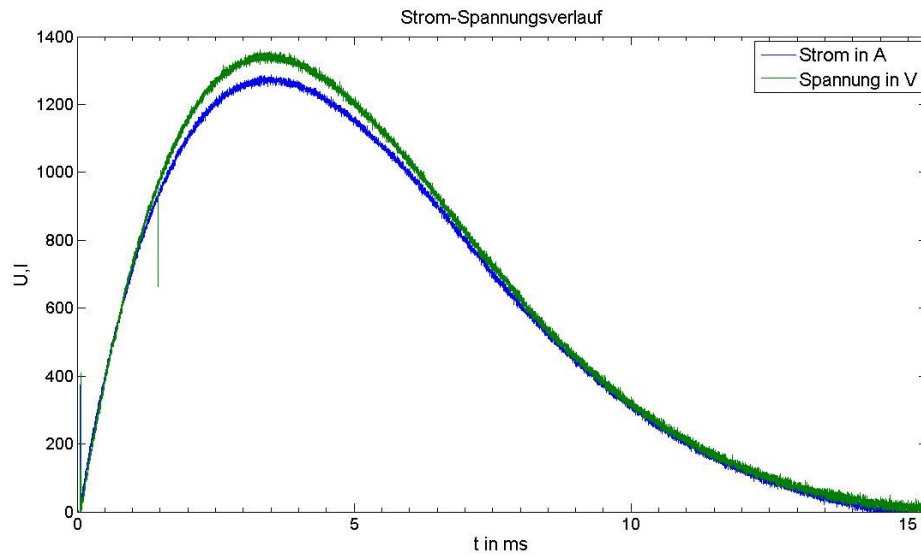


Abbildung 71: Strom-Spannungsverlauf

Vorausgesetzt, dass keine Oberflächen-Effekte auftreten, bleibt während der elektrischen Beanspruchung der Widerstand des Materials konstant (Abbildung 72).

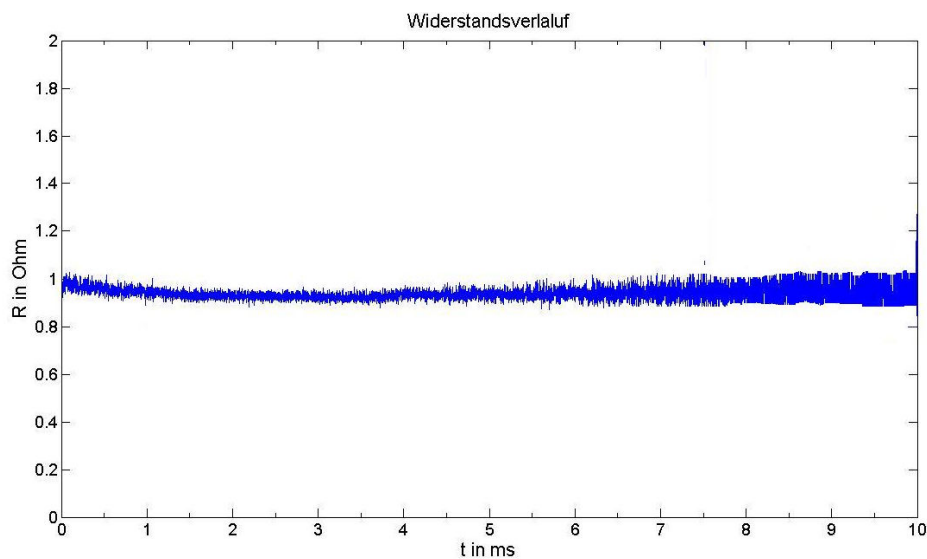


Abbildung 72: Widerstandsverlauf

Diese Situation ändert sich, wenn die Oberflächen-Effekte auftreten. In dieser Situation wird ein Widerstandsanstieg beobachtet. Der Anstieg des Widerstandes und seine Steilheit ist desto größer, je stärker das Material elektrisch beansprucht wird (Abbildung 73).

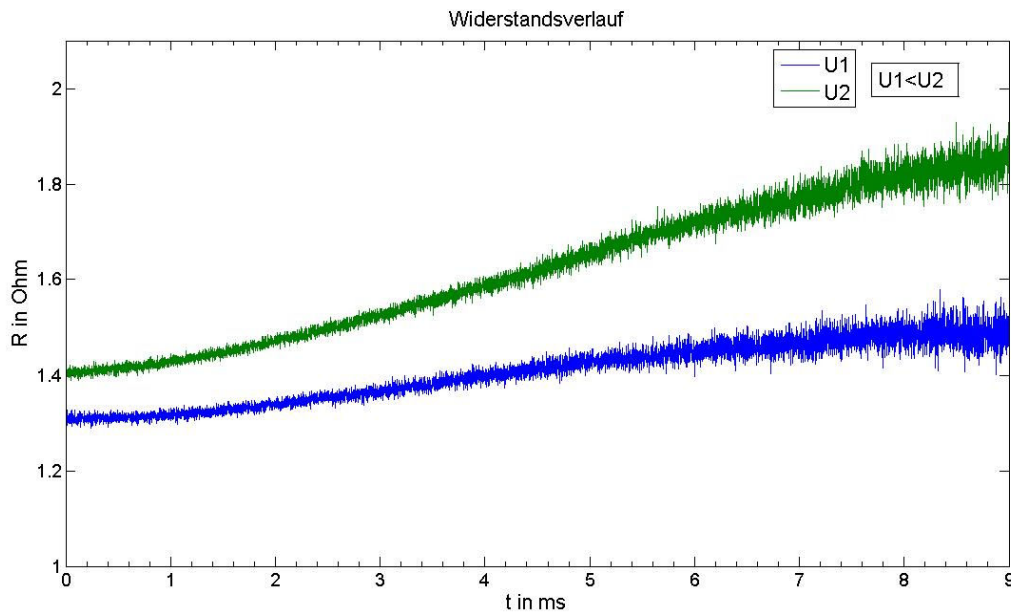


Abbildung 73: Widerstandsverlauf beim Auftreten von Oberflächen-Effekten

Wie Abbildung 73 zeigt, beträgt der Widerstandsanstieg während der Versuchsdauer zwischen 10 und 30 Prozent. Daraus lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- das eingespannte Material bleibt in Kontakt mit den Elektroden, also der Einfluss der abstoßenden Kräfte ist vernachlässigbar (andererseits würden wir einen größeren Widerstandsanstieg beobachten);
- der PTC Effekt spielt bei einmaliger Impulsbeanspruchung keine Rolle

Dieser Widerstandsanstieg wird durch zwei Effekte verursacht:

- Verlust von Kontaktstellen als Folge des Verdampfungsprozesses (siehe Kapitel 7.8)
- Zum Materialwiderstand wird der Widerstand eines im Kontaktbereich auftretenden Lichtbogens addiert

Der Widerstand dieses Lichtbogens ist jedoch sehr klein. Wie in Kapitel 7.7 angedeutet wurde, kommutiert der Strom trotz Verlust einer gewissen Zahl von elektrischen Kontaktstellen in andere leitfähige Bereiche. Dies erklärt den nur relativ geringen Widerstandsanstieg.

Der Einfluss des PTC-Effekts (Kapitel 3.6.3) wird deutlich, wenn die gleiche Scheibe in kurzer Zeit mehrmals elektrisch beansprucht wird. Dann steigt als

Folge der Erwärmung des Materials der Anfangswiderstand stärker (siehe Abbildung 74).

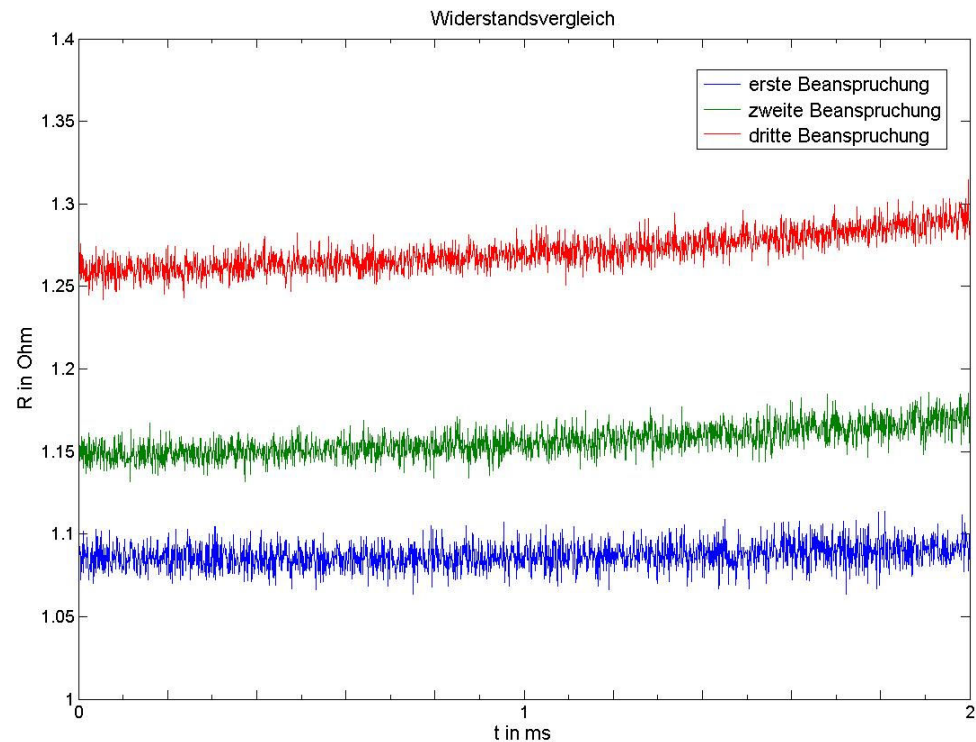


Abbildung 74: Einfluss des PTC-Effekts

Belastbarkeit

Die elektrische Energie wird in der Scheibe in Wärme umgesetzt. Um die Belastbarkeit des Silikonkautschuks bestimmen zu können, wird die im Material umgesetzte Energie berechnet:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt \quad \text{Gl. 9-1}$$

W - umgesetzte Energie

P(t) - Leistungsverlauf

t₁-Anfangszeit der Impulsbeanspruchung

t₂-Endzeit der Impulsbeanspruchung

Da der zeitliche Leistungsverlauf (Abbildung 75) in unseren Versuchen eine komplizierte Funktion ist, wurde die jeweils in der Scheibe umgesetzte Energie aus dem Verlauf $P(t)$ mit Hilfe des Programms MATLAB errechnet.

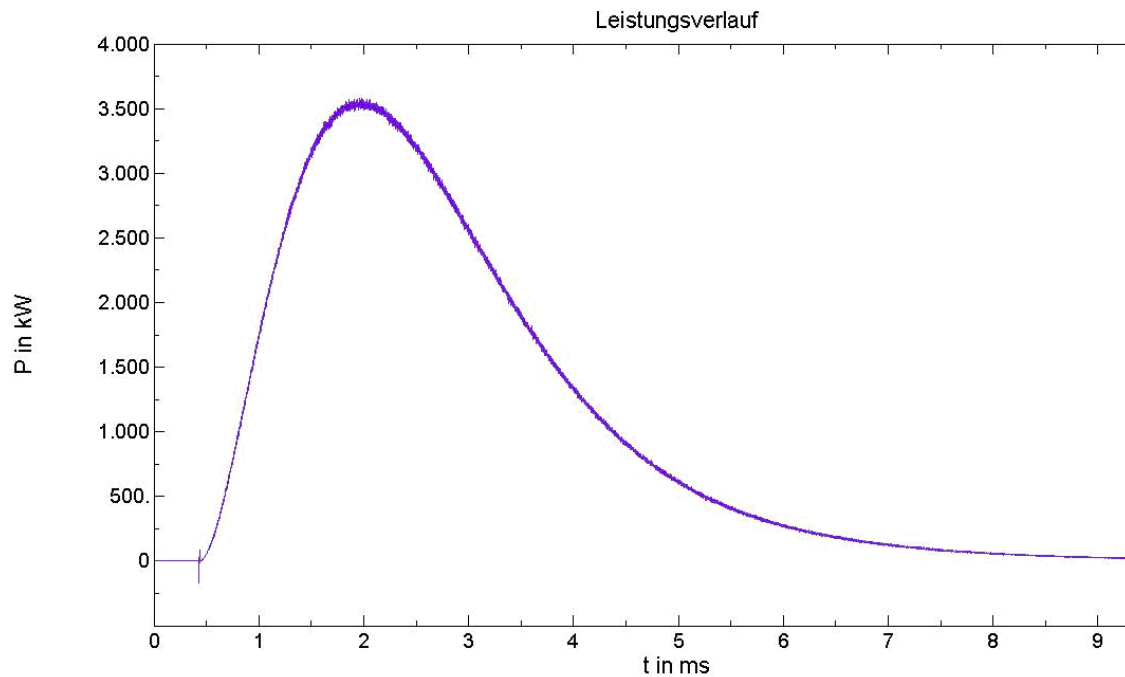


Abbildung 75: Beispiel für Leistungsverlauf

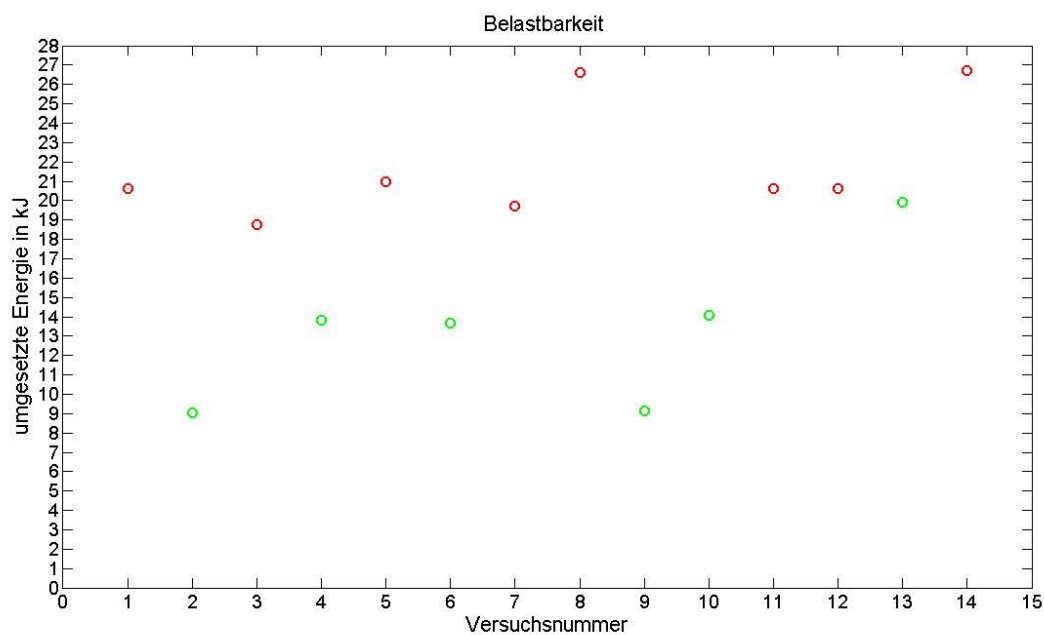


Abbildung 76: Umgesetzte Energie bei einmaligem Impuls

Die Ergebnisse sind in Abbildung 76 zusammengestellt. Die roten Punkte zeigen die umgesetzte Energiemenge bei Versuchen, bei denen ein Oberflächen-Effekt aufgetreten ist. Dagegen zeigen die grünen Punkte die im Material umgesetzte Energiemenge bei Versuchen ohne Auftreten von Oberflächen-Effekten.

Wie zu erkennen ist, liegt die Grenze der Belastbarkeit für die durch Magnetronspattern beschichteten Scheiben bei 18-19 kJ. Die Grenze ist nicht ausgeprägt, was dadurch erklärt werden kann, dass jede Scheibe mit anderen technologischen Parametern des Magnetronspatterns beschichtet wurde. Die Belastbarkeit des leitfähigen Silikonkautschuks ohne Beschichtung ist kleiner und beträgt ungefähr bis 10 kJ bei niedrigem Anpressdruck und bis 14 kJ bei optimalem Anpressdruck (Abbildung 77).

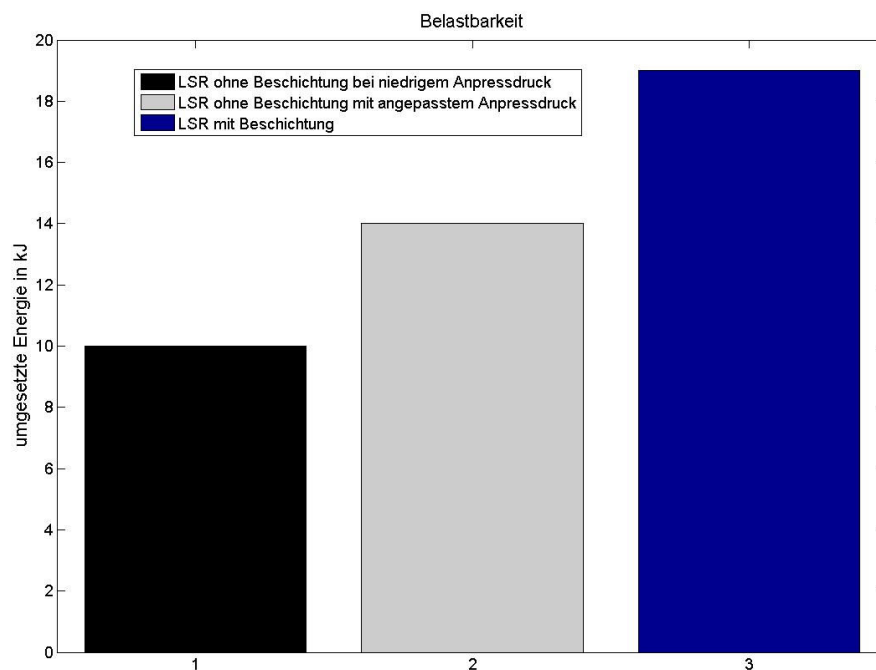


Abbildung 77: Vergleich der elektrischen Belastbarkeit von leitfähigem Silikonkautschuk

10 Verbesserungsmöglichkeiten zur Kontaktierung

10.1 Vergrößerung der Schichtdicke

Eine Schichtdickenvergrößerung wird theoretisch folgende Vorteile mit sich bringen:

Durch die thermisch hoch leitende Metallschicht, die sich zusätzlich noch durch eine hohe Wärmekapazität auszeichnet, kann mehr Wärme aufgenommen werden.

Das Risiko, dass an der Oberfläche nichtmetallische Bereiche vorhanden sind, wird verringert. Dadurch bleiben die Oberflächeneigenschaften gleichmäßig.

Gegen eine Schichtdickenvergrößerung spricht, dass die Schicht nur bis zu einer gewissen Grenzdicke gute Haftung aufweist. Dies lässt sich [74] folgendermaßen erklären:

Die aufgebrauchte Schicht ist internen Belastungen ausgesetzt, die während des Wachstums der Schicht entstanden. Die in der Schicht enthaltene elastische Energie wird ausgedrückt durch:

$$u_v = \frac{\sigma^2}{2 \cdot Y} \quad \text{Gl. 10-1}$$

σ - Belastung

Y - Elastizitätsmodul der Schicht (Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei der Verformung eines festen Körpers bei linear elastischem Verhalten)

Die gespeicherte Energie pro Flächeneinheit der Schicht beträgt:

$$u_s = u_v \cdot d_s = \frac{\sigma^2 \cdot d}{2 \cdot Y} \quad \text{Gl. 10-2}$$

d_s - Dicke der Schicht

Wenn u_s größer wird als die Haftenergie der aufgebrauchten Schicht, löst sich die Schicht ab.

Dies wurde auch experimentell nachgewiesen. Eine Probe, die wesentlich länger beschichtet wurde (mit dickerer Schicht), wurde unter wesentlich kleinerer elektrischer Beanspruchung zerstört als jene mit geringerer Schichtdicke.

10.2 Vergrößerung der Fläche

Eine Vergrößerung der Kontaktfläche würde die Zahl der leitfähigen Berührungsstellen erhöhen. Dies würde bedeuten, dass, bedingt durch die bessere Verteilung des Stromes, die Erwärmung der Kontaktschicht geringer wäre.

Es darf aber nicht vergessen werden, dass die Korrelation zwischen A_t und A_s berücksichtigt werden muss (Kapitel 4).

Als Nachteil werden bei größerem Durchmesser die Auswirkungen des in den metallischen Elektroden auftretenden Skin-Effekts ausgeprägter (Gleichung 8-1).

10.3 Verwendung einer Ruß-Sorte, die eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufweist und deren Konzentration im Compound größer wäre.

Diese Lösung könnte folgende Auswirkung haben:

- der elektrische Widerstand des Compoundmaterials würde ansteigen;
- die Anzahl der leitfähigen Berührungsstellen würde vergrößert, was zu niedrigerer Stromkonzentration und geringeren lokalen Erhitzungen führen würde;
- das Material würde geringere elastische Eigenschaften aufweisen. Dadurch könnte die Anpresskraft erhöht werden ohne das Risiko einer zu starken Verformung. Der Vorteil der Elastizität bleibt erhalten, die ebenfalls eine bessere Kontaktierung gewährt (Kapitel 4).

Die Erhöhung der Füllstoffmenge bringt eine nachteilige Erhöhung der Viskosität des Compound mit sich, was das Fertigungsverfahren wesentlich erschweren würde (siehe Kapitel 5).

10.4 Änderungen beim Kunststoffmaterial und der Herstellung

In [65] wurden verschiedene Kunststoffmaterialien für elektrisch leitfähige gefüllte Polymere verwendet. Dadurch lassen sich die Oberflächen-Erscheinungen zwar nicht eliminieren, aber verschiedene Materialien weisen unterschiedlich ausgeprägte Oberflächen-Erscheinungen auf. Es kann angenommen werden, dass die Verwendung der Kunststoffmatrix mit besseren thermischen Eigenschaften (Temperaturbeständigkeit) und höherer thermischer Leitfähigkeit bessere Resultate erzielen könnte.

10.5 Beschichtung mit Kupfer

Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn mit Kupfer beschichtete Elektroden eingesetzt wurden. Durch Magnetronspattern konnte die Beschichtung einen weiteren Beitrag zur Verbesserung der Kontaktierung leisten.

Die Kombination der beiden Verbesserungen schien sinnvoll zu sein. Allerdings waren die erzielten Ergebnisse aus den Tests noch nicht zufriedenstellend.

Die Beschichtung mit Kupfer anstatt Aluminium bzw. Titan hätte den Vorteil, dass Kupfer eine höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt. Sollte die Oberfläche oxidieren, würde sich die Kontaktierung nur geringfügig verschlechtern, da Kupferoxide elektrisch leitend sind. Ein zusätzlicher Vorteil sind die einheitlichen Eigenschaften des Kontaktmaterials und der Elektrodenoberfläche an der Kontaktstelle (Kupfer auf Kupfer).

10.6 Auf dem Widerstand direkt geklebte Elektrode

Bisherige Versuchsaufbauten beruhten auf dem Konzept eines Widerstandskörpers, der zwischen zwei Elektroden gespannt wurde. Solch einen Aufbau kann man als mechanische Verbindung zwischen zwei Körpern beschreiben, die keine Einheit bilden. Die Schwachstelle einer solchen Verbindung ist immer die zweier Körper (Übergangswiderstand).

Eine direkte feste Verbindung (auf chemischer Ebene) zwischen Widerstandskörper und Elektrode würde konstruktiv als ein Körper betrachtet werden können.

Das würde bedeuten, dass keine mechanische Kontaktierung (Schwachstelle) vorhanden wäre, also auch nicht die damit verbundenen Probleme. Besonders betrifft das die Problematik der abstoßenden Kräfte, die bei einer chemischen Verbindung beherrscht würden.

Eine feste chemische Verbindung könnte auf der Basis eines selbsthaftenden, flüssigen und leitfähigen Silikonkautschuks geschaffen werden [76]. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 78.

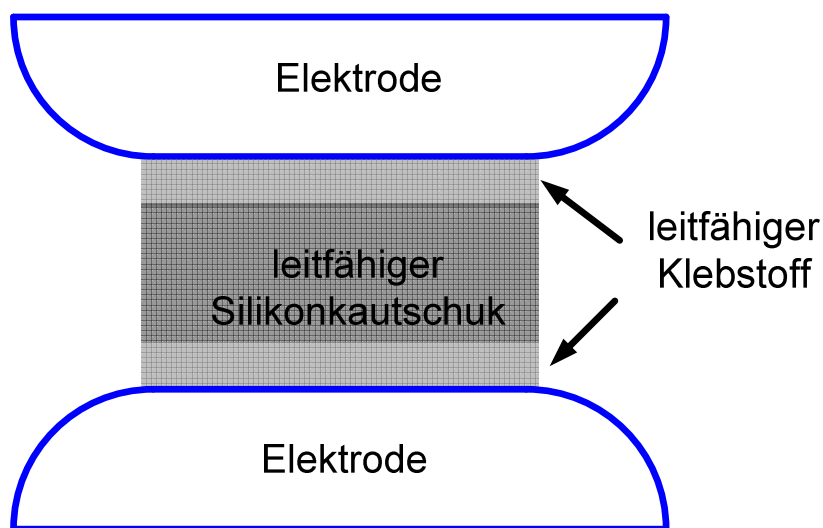


Abbildung 78: Schematischer Aufbau der Konstruktion Elektrode-Widerstand mit Klebeverbindung

Vorausgesetzt wird hier eine hervorragende chemische Verbindung zwischen Klebstoff und Metall-Elektrode sowie zum leitfähigen Silikonkautschuk. Außerdem muss der Klebstoff sehr eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

10.7 Andere Elektroden-Gestaltung

Die verwendeten Elektroden hatten eine leicht konkave Oberflächengestaltung. Deshalb war die Kontaktierung zwischen Elektrode und leitfähigem

Compound am Rand des Widerstandes besser. Die Gestaltung war bedingt durch die manuelle Anfertigung der Elektroden.

Eine andere Gestaltung - plan oder leicht konvex - würde dazu führen, dass die Kontaktierung im ganzen Kontaktoberflächenbereich ausgeglichen wäre. Eine leicht konvexe Kontur würde die Kontaktierung im zentralen Bereich verbessern. Dadurch könnte zum Beispiel der Skin-Effekt kompensiert werden.

11 Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Ruß versetztes Silikon das Potenzial hat, als ohmscher Widerstand eingesetzt zu werden und Strom zu führen. Derartige Widerstände wären geeignet, um willkürlich einige Beispiele zu nennen, zum Dämpfen transienter Vorgänge, wie sie u.a. in Prüfkreisen sowie in Übertragungs- und Verteilungsnetzen auftreten, als Schutzwiderstände z.B. beim Schalten von Hochspannungsmotoren, für Filterkreise und zur Strombegrenzung. Einige ihrer Vorteile gegenüber herkömmlichen ohmschen Widerständen sind geringeres Gewicht und dementsprechend geringerer konstruktiver Aufwand, aber auch die Möglichkeit, sie den Einsatzbedingungen angepasst zu gestalten.

Zur Stromtragfähigkeit werden spezielle hochleitfähige Ruße verwendet, die innerhalb des Silikonkautschuks Ketten bilden. Der homogene Aufbau des Widerstandes wird durch intensives Mischen und – bei Flüssigsilikon – ein jeweils optimiertes Spritzverfahren erreicht. Das Verarbeitungsverfahren beeinflusst die Rußorientierung sowie die Rußverteilung und damit die elektrischen Eigenschaften des fertigen Produktes.

Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit wachsendem Rußanteil. Mit der Zunahme der Konzentration leitfähiger Partikel kommen die Partikel miteinander in Kontakt und formen leitfähige Pfade innerhalb des Compounds. Dies zeigt sich in einer ausgeprägten Perkolationsschwelle, in deren Bereich die Leitfähigkeit um einige Zehnerpotenzen annähernd linear wächst. Im überperkolativem Bereich verändert die Zugabe von Ruß die Leitfähigkeit praktisch nicht mehr.

Es konnte nachgewiesen werden, dass auch unter impulsförmiger Hochstrombelastung die so hergestellten Widerstände sich rein ohmsch verhalten. Während der elektrischen Belastung blieb der Widerstand des Materials konstant. Bei Dauerbelastung, die mit einer Erwärmung des Widerstandskörpers verbunden ist, steigt der spezifische Widerstand.

Entscheidend für den praktischen Einsatz von mit Ruß versetztem Silikon als ohmschen Widerstand ist das Kontaktieren mit der externen Stromzufuhr. Verglichen zum Stromübergang zwischen Metallelektroden und unbeschichteter Silikon-Oberfläche haben orientierende Versuche mit Auftragen, z.B. durch Sprühen, von Leitsilber und anderen leitfähigen Substanzen keine oder

nur marginale Verbesserungen der Kontaktierung gebracht. Ab einer bestimmten Höhe des Impulsstromes kam es zu örtlichen Verbrennungen auf der kontaktierten Oberfläche des Versuchsobjektes.

Während ein geringer Kontaktdruck sich, wie erwartet, als nachteilig erwies, konnte durch Steigern des Kontaktdruckes über einen offensichtlich optimalen Wert hinaus keine Verbesserung der Stromtragfähigkeit und keine Verringerung der Tendenz zu örtlicher Schädigung erreicht werden.

Erst der Einsatz von Metallelektroden mit höherer mikroskopischer Rauigkeit, als die von Aluminiumelektroden, verbesserte den Stromübergang. Das Aufspritzen von Kupfer auf die Elektrodenoberfläche führte zu einer Oberflächenrauigkeit von ca. $\pm 3 \mu\text{m}$ mit scharfen Spitzen. Hingegen weisen die unbearbeiteten Aluminiumelektroden nur eine geringe Rauigkeit bis zu $\pm 0,7 \mu\text{m}$ auf mit geringer Anzahl ausgeprägter Spitzen.

Durch REM-Aufnahmen konnte bestätigt werden, dass die Oberfläche des Kunststoffes einen wesentlichen Einfluss auf die Kontaktierung hat. Es besteht hier eine andere chemische Struktur als im Inneren des Compoundmaterials. Leichte und kleine amorphe Kunststoffteile bilden eine Deckschicht, deren Dicke zu weniger als $1 \mu\text{m}$ geschätzt wird, in der aber der Anteil des Rußes an der gesamten Materialoberfläche unter 0,1 % liegt. Dazu kommen die üblicherweise auftretenden Fremdschichten.

Die scharfen Spitzen des aufgespritzten Kupfers durchstoßen diese Deck- und Fremdschicht und schaffen Verbindungen zwischen im Compound befindlichen Rußbahnen und der externen Elektrode. Bei erhöhtem Anpressdruck wird die Zahl der so geschaffenen Kontaktstellen größer. Die elektrisch wirksame wahre Berührungsfläche, die in jedem Fall kleiner als die geometrische Kontaktfläche ist, steigt in dieser Konfiguration bei ebenen Berührungsflächen proportional zur Presskraft.

Als eine geeignete Methode, die Oberfläche von leitfähigem Silikonkautschuk zu metallisieren, erwies sich das Magnetronputtern. In einem Plasma wird Schichtmaterial, das von einem Target abgetragen wird, auf ein Substrat – in diesem Fall die Kontakt-Oberfläche des Silikonkautschuks – in hoher Reinheit durch mit großer Energie auftreffende Atome und Ionen niedergeschlagen. Auch auf Silikon ist die Haftfestigkeit der niedergeschlagenen Schicht sehr hoch. Die Struktur der Beschichtung ist abhängig von dem aufgetragenen Material. Beispielsweise zeigt Titan eine dichtere und gleichmäßigere Struktur als Aluminium. Ein Nebeneffekt, der die Haftfestigkeit unterstützt, ist,

dass die zu beschichtende Oberfläche im Zuge des Verfahrens gut gereinigt und die Deckschicht mindestens teilweise abgetragen wird.

Durch das Beschichten wird eine gleichmäßigere Stromverteilung über die Kontaktfläche erreicht. Die Zahl der Übergänge zu den leitfähigen Rußbahnen wächst und damit auch die elektrisch wirksame Berührungsfläche. Dennoch kann es auch an einzelnen Kontaktstellen zu einer Überbeanspruchung kommen. Ein lokales Erhitzen und Verdampfen des Silikons ist die Folge. Im Vergleich zu Versuchsobjekten mit unbeschichteter Oberfläche und geringem Kontaktdruck verdoppelte sich annähernd die Stromtragfähigkeit. Gegenüber einer unbeschichteter Oberfläche, aber mit optimierter Kontaktkraft, lag sie immer noch um ein Drittel höher.

Wie erwähnt, haben die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass bei geeigneter Kontaktierung Bauteile aus leitfähigem Silikon als ohmsche Widerstände eingesetzt werden können. Möglichkeiten zu weiteren Verbesserungen in der Stromtragfähigkeit lassen sich voraussichtlich durch eine Magnetronsputter-Beschichtung der Silikon-Oberfläche mit Kupfer oder anderen als den hier verwendeten Metallen erreichen. Denkbar wäre auch eine chemische Verbindung zwischen dem Silikonkörper und einer auf ihn fest aufgetragenen Elektrode, die mit der externen Stromzuführung einen Kontakt bilden könnte. Im Zuge einer weiteren Verbesserung der Kontaktierung ist an die Gestaltung der externen Elektroden zu denken – ein Aspekt, der bei unseren Untersuchungen bewusst vernachlässigt wurde.

12 Anhänge

Anhang 1: Zusammenhang zwischen Kontaktwiderstand und Kontaktfläche.....	111
Anhang 2: Messung der mikroskopischen Rauheit der Elektroden	112
Anhang 3: Makroskopische Betrachtung	113
Anhang 4: Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	114
Anhang 5: Matrizenaufbau zur Herstellung der untersuchten Widerstandsscheiben	115
Anhang 6: Aluminium-Spray-Beschichtung	116
Anhang 7: Magnetron	117
Anhang 8: Modulation des Netzanschlussgerät DPS	119
Anhang 9: Struktur des Zonenmodells	120
Anhang 10: Gitterschnittprüfung (EN ISO 2409).....	121

Anhang 1: Zusammenhang zwischen Kontaktwiderstand und Kontakt- oberfläche

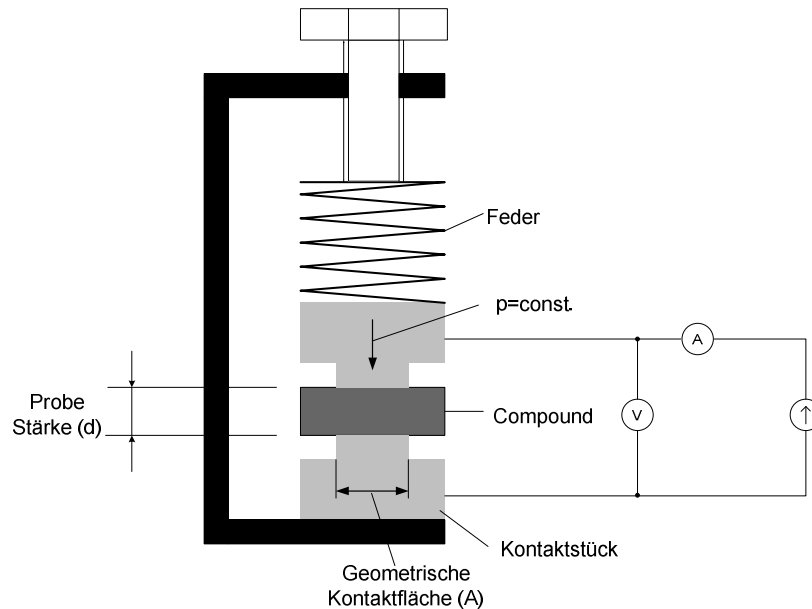


Abbildung 79: Versuchsaufbau

Die Probendicke betrug 0,072 cm. Die Presskraft wurde durch eine Feder auf $p = 19 \text{ N/cm}$ eingestellt. R_M ist ein gemessener Widerstand, berechnet aus Spannung und Strom: $R_M = U/I$.

Der Widerstand besteht aus dem doppelten Kontaktwiderstand und dem wahren Compoundwiderstand. Der spezifische Widerstand ρ_s wird aus der Gleichung $\rho = R_M \cdot A/d$ berechnet. Obwohl die Anpresskraft konstant war, nimmt der spezifische Widerstand mit der geometrischen Kontaktfläche zu. Die Ursache dafür sind Makrounebenheiten, die die Möglichkeit zur Verringerung des Kontaktwiderstandes durch eine Vergrößerung der geometrischen Kontaktfläche, geben.

Tabelle 5: Gemessener Kontaktwiderstand versus Kontaktoberfläche

A [cm ²]	R_M [Ω]	ρ [Ωcm]
0,95	3,3	43
1,77	1,86	46
3,46	1,15	55
7,1	0,83	97

Anhang 2: Messung der mikroskopischen Rauheit der Elektroden



Abbildung 80: Profilometer der Firma Mitutoyo

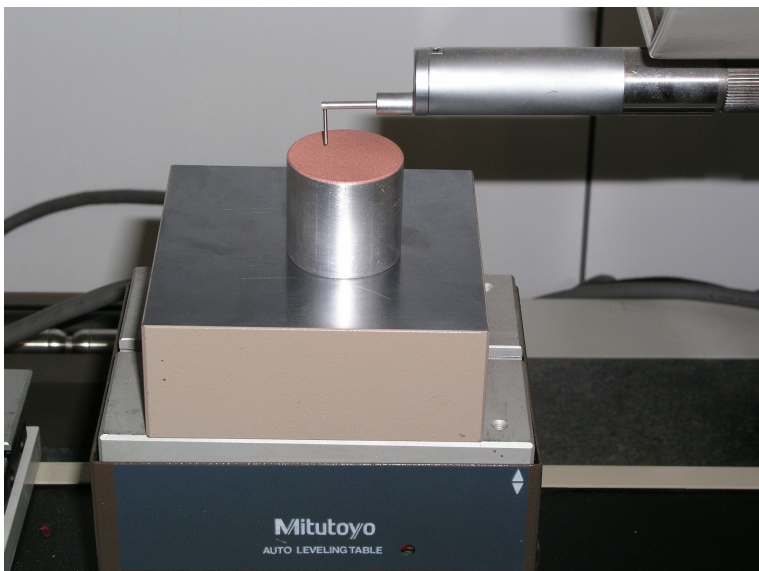


Abbildung 81: Messverfahren

Anhang 3: Makroskopische Betrachtung

Abbildung 82: Koordinatenmessmaschine ZEISS ECLIPSE

Anhang 4: Rasterelektronenmikroskopie (REM)

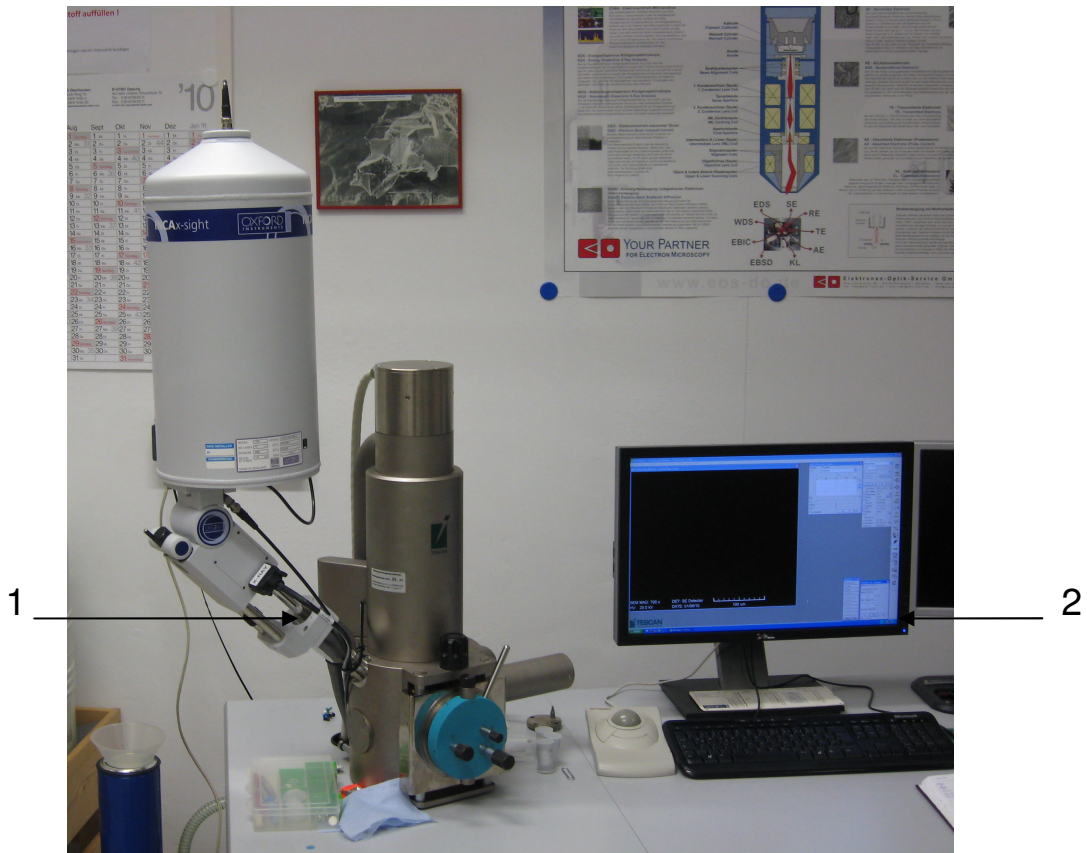
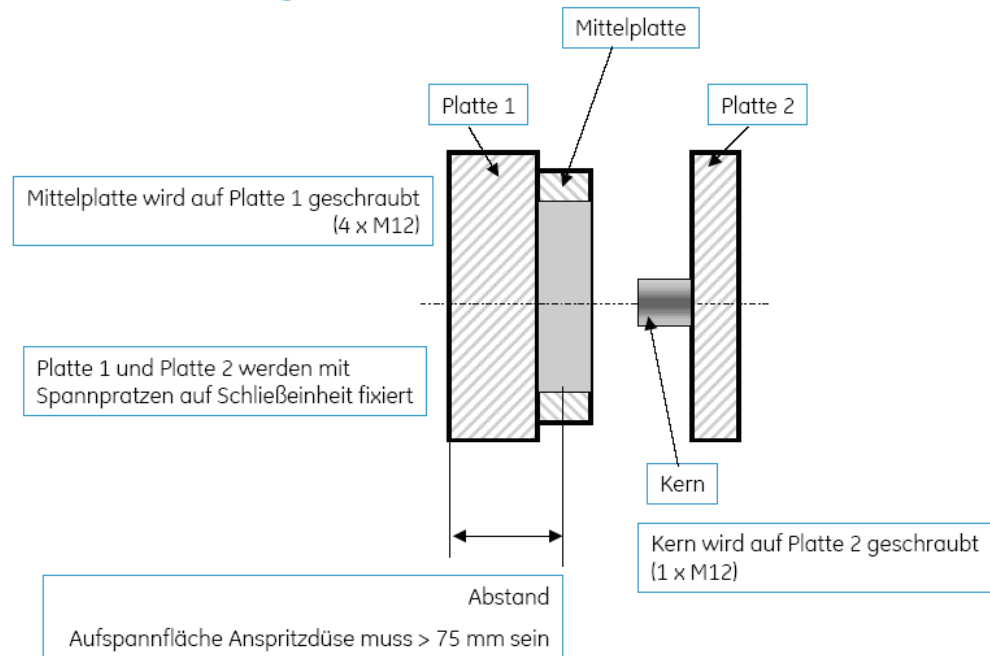


Abbildung 83: Versuchaufbau zur Rasterelektronenmikroskopie (REM)

- 1) Rasterelektronenmikroskope mit Oxford-EDX
- 2) Rechner mit Programm VEGA TC

Anhang 5: Matrizenaufbau zur Herstellung der untersuchten Widerstandsscheiben**Schema Werkzeugaufbau**

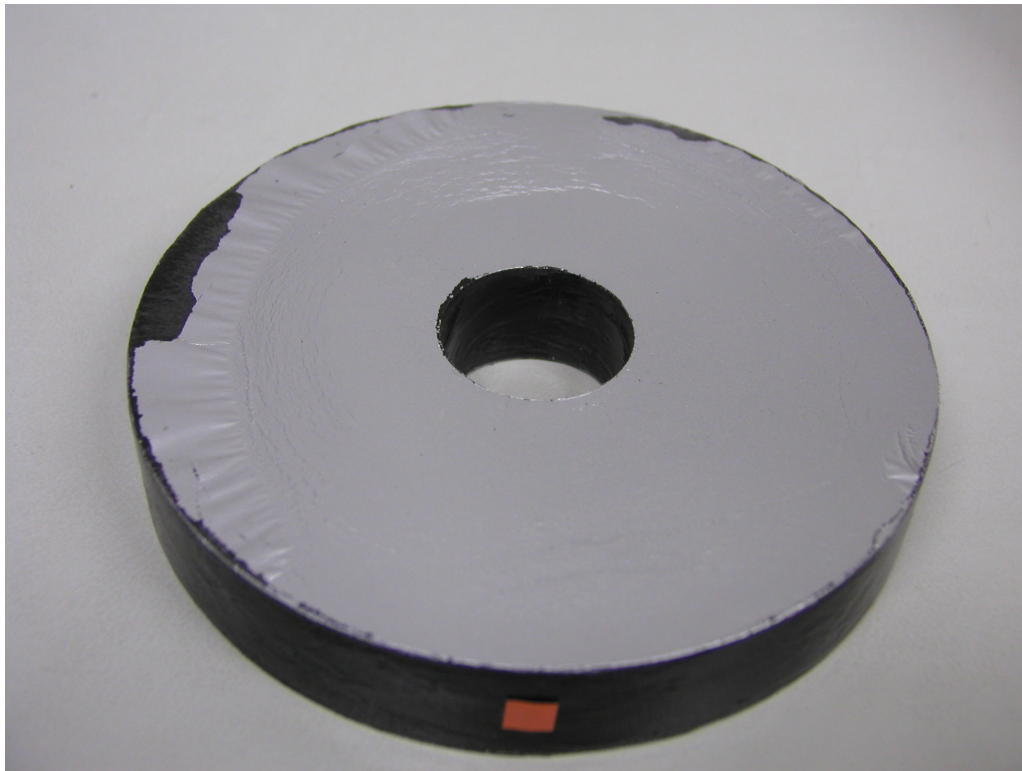
Anhang 6: Aluminium-Spray-Beschichtung

Abbildung 84: Besprühen der Oberfläche mit Aluminiumspray

Anhang 7: Magnetron

Abbildung 85: Magnetron WMK-50 und WMK-100

Tabelle 6: Magnetron Parameter [77]

Parameter	Einheit	Magnetron	
		WMK-50	WMK-100
Maximale Targetleistung	kW	~10	~20
Targetspannung	V	1500	1500
Maximaler Targetstrom	A	~15	~25
Maximale Leistungsdichte des Target	W/cm ²	~1000	~250
Targetdurchmesser	mm	61	108
Maximale Targetdicke	mm	8	13
Gasdruck (Argon)	Torr	6E-4...1E-2	2E-3...1E-2

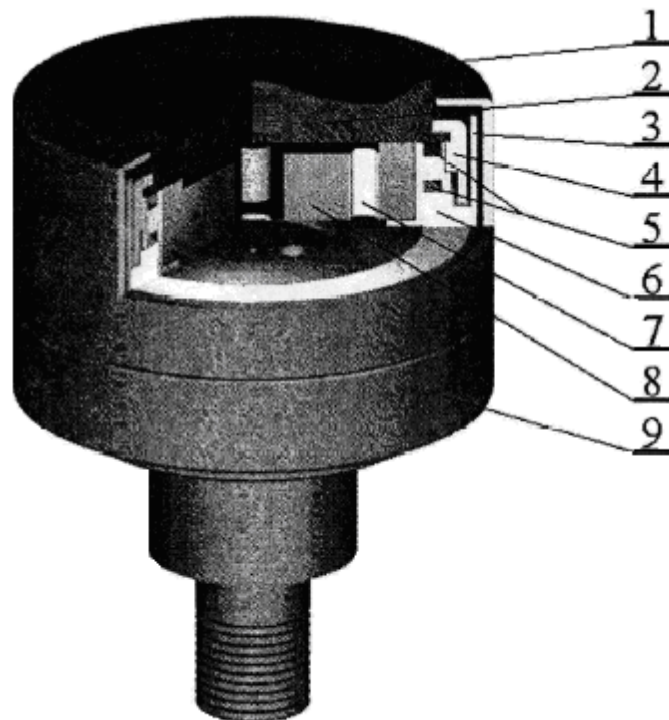


Abbildung 86: Unterbringung der Untergruppe im Magnetron WMK

- 1 - Schutzschild-Anode
- 2 - Target
- 3 - Abschirmung
- 4 - Befestigung des Targets
- 5 - Dichtung
- 6 - Isolator
- 7 - Kühlkanäle
- 8 - magnetisches System
- 9 - Ring

Anhang 8: Modulation des Netzanschlussgerät DPS

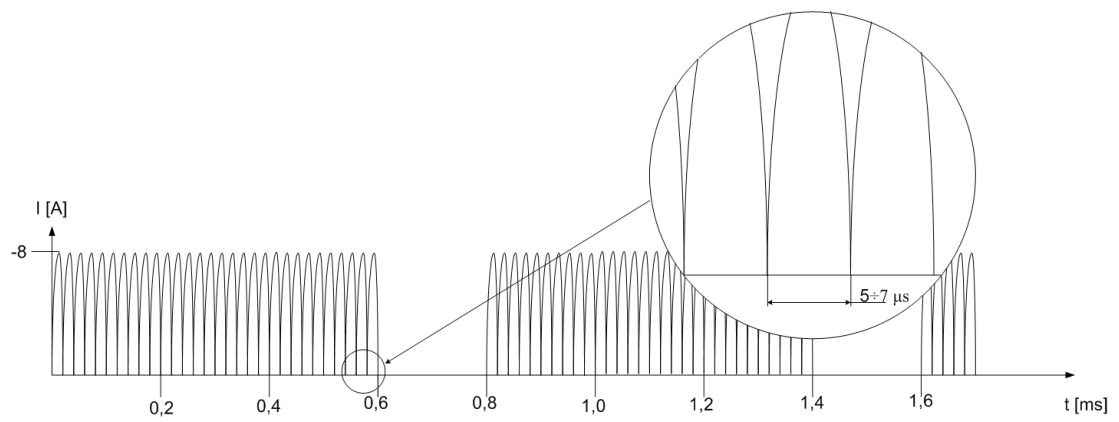
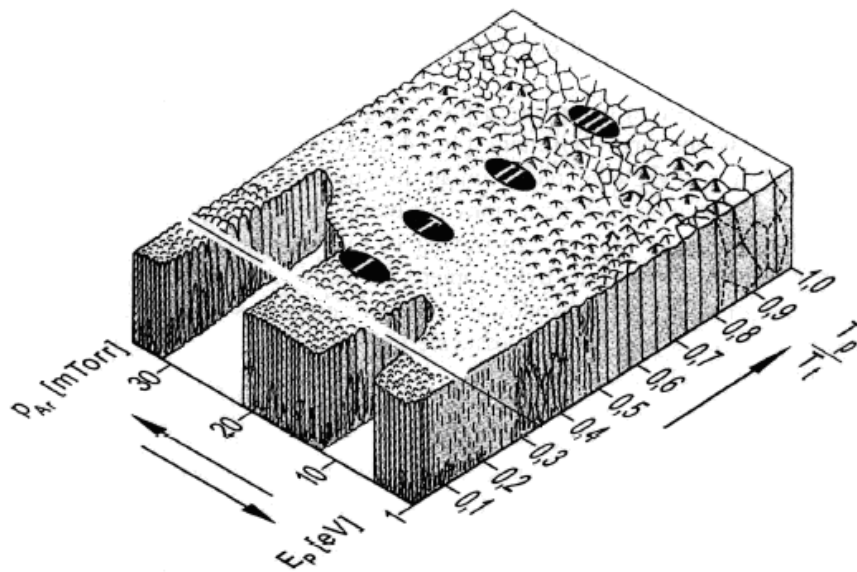


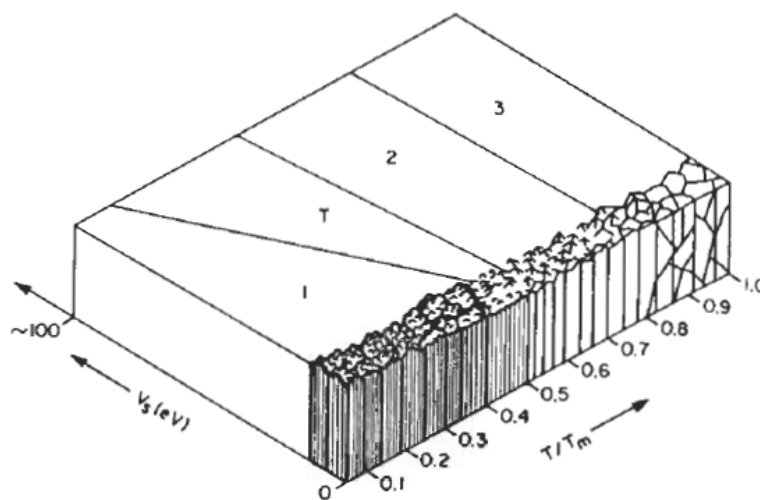
Abbildung 87: Verlauf der Stromimpulse (unipolar) [103]

Anhang 9: Struktur des Zonenmodells

a)



b)



p_{Ar} - Argondruck

V_s - Energie des Ions

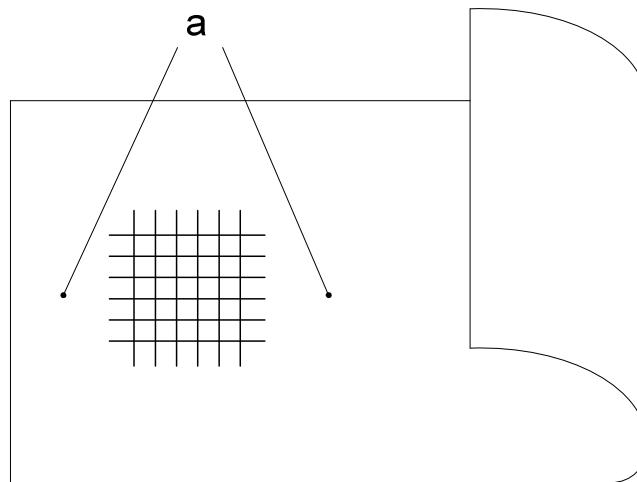
T - Temperatur des Substrates

T_m - Schmelzpunkt des Beschichtungsmetalls

Abbildung 88: Die Abhängigkeit der Beschichtungsstruktur

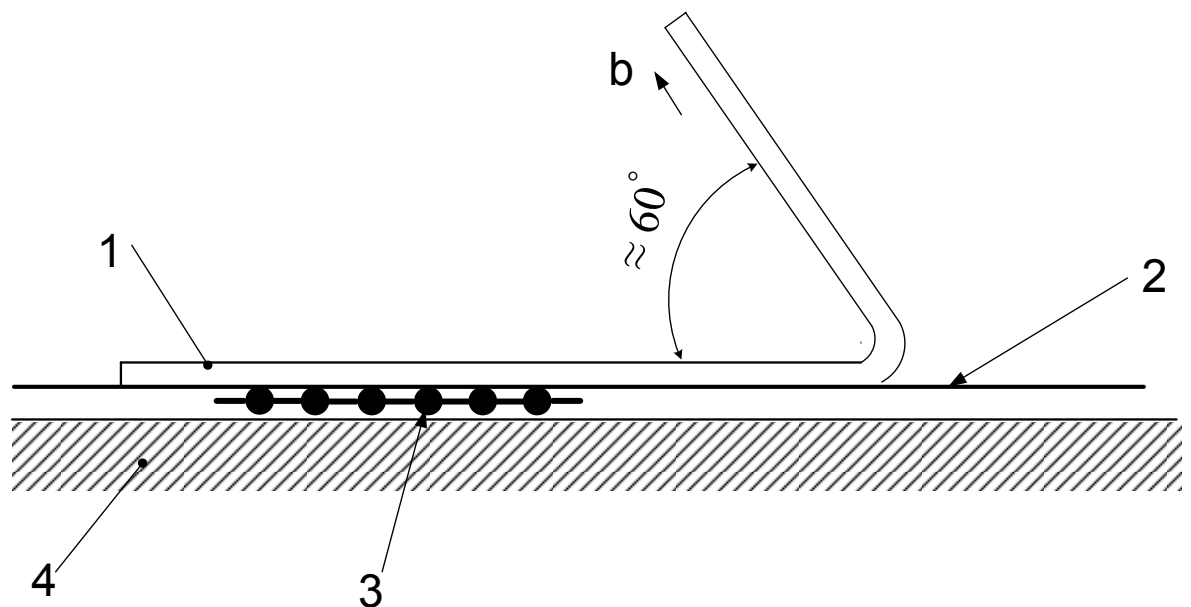
a) in Magnetronspütern nach Thornton [104]

b) nach Messier [105]

Anhang 10: Gitterschnittprüfung (EN ISO 2409)

a - geglättet

Abbildung 89: Lage des Klebebandes zur Gitterschnittfläche



b - Abzugsrichtung

Abbildung 90: Lage unmittelbar vor dem Abziehen von der Gitterschnittfläche [106]

13 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

a	elektrisch leitende Berührungsfläche
Al	Aluminium
Ar+	Argon Ion
BET	Adsorption von Sondenmolekülen, wie N ₂
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BS	Blockierschalter
CTAB	Adsorption Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DBP	Dibutylphthalat-Absorption
DMS	Dehnungsmessstreifen
DPS	Netzanschlussgerät Dora Power System
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ew	Sekundär-Elektron
LSR	leitfähiger Silikonkautschuk
Me	Targetmaterial Atom
Me+	Targetmaterial Ion
NTC	negativer Temperaturkoeffizient
PO	Prüfobjekt
Pt	Platin
PTC	positiver Temperaturkoeffizient
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RS	Rogowskispule
S	Schalter
SiO ₂	Siliziumdioxid
Sn	Trennschalter
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Ti	Titan

Formelzeichen

a_i	Radius der i-ten Berührungsfläche
A_S	scheinbare Kontaktfläche
A_t	tragende Kontaktfläche
A_w	wirksame Kontaktfläche
B	magnetisches Feld
$C_1..C_n$	Kondensatorbänke
c_k	spezifische Wärmekapazität für Keramik-Kohlenstoff-Verbund
$C_{M1,2}$	Kapazitäten des Spannungsteilers
c_S	spezifische Wärmekapazität für leitfähigen Silikonkautschuk
d	Eindringtiefe der Wärme
d_s	Dicke der Schicht
E	elektrisches Feld
f	Frequenz
F_k	Kontaktkraft
G	Gewicht
J	Stromdichte
J_o	Maximalwert der Stromdichte
$L_1..L_n$	Induktivitäten des Schwingkreises
N	Anzahl der a-spots
p	Presskraft
$P(t)$	Leistungsverlauf
p_{Ar}	Druck von Argon
P_C	„Kreisendenleistung“
P_E	Wirkleistung
r	Radius des Materials
R_{EW}	Engewiderstand
R_F	Fremdschichtwiderstand
R_K	Kontaktwiderstand
R_M	gemessener Widerstand
R_w	wahrer Materialwiderstand

T	Temperatur des Substrates
t_1	Anfangszeit der Impulsbeanspruchung
t_2	Endzeit der Impulsbeanspruchung
T_m	Schmelzpunkt des Beschichtungsmetalls
t_s	Stromflussdauer
u_s	gespeicherte Energie pro Flächeneinheit der Schicht
u_v	enthaltene elastische Energie in der Schicht
V_s	Energie des Ions
W	umgesetzte Energie
$W_d(t)$	umgesetzte Energie zum Zeitpunkt t
x	Abstand von der Oberfläche
Y	Elastizitätsmodul der Schicht

Griechische Formelzeichen

T	Längenausdehnungskoeffizient
δ	Eindringtiefe
ΔT	Erwärmung
λ	Wärmeleitfähigkeit
μ	Permeabilität
μ_0	Permeabilitätskonstante des Vakuums
μ_r	relative Permeabilitätszahl
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_{Al}	elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums
ρ_k	spezifischer Widerstand des Compounds
ρ_m	spezifischer Widerstand des Metalls
σ	Belastung
ω	Kreisfrequenz
ν	Temperaturverteilung

14 Literaturverzeichnis

- [1] *CIGRÉ-Arbeitsgruppe 13-04*: Requirements for the synthetic testing of circuit breaker fitted with low ohmic resistors. *Electra* Nr. 28 (1973), S. 49-53
- [2] *Holau, W., Keller, M., Sologuren, D., Riechert, U., Krüsi, U.*: Entwicklung einer gasisolierten Schaltanlage für 1100 kV Development of 1100 kV switchgear.; ABB Schweiz AG, Zürich, Schweiz, 2008
- [3] *Möbius, K.-H.*: Füllstoffhaltige elektrisch leitfähige Kunststoffe., *Kunststoffe* 78 (1988), S. 53-58
- [4] *Mair, H.J., Roth, S.*: Elektrisch leitende Kunststoffe. 1989
- [5] *Wolfer, D.*: Elektrisch leitfähige Silikonkautschuke. 2. Fachtagung Fester und flüssiger Silikonkautschuk, 1991
- [6] *Strümpfer, R., Glatz-Reichenbach, J.*: Conducting Polymer Composites. *Journal of Electroceramics* 3:4 (1999), S. 329-346
- [7] *Żuchowska, D.*: Polimery konstrukcyjne. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000
- [8] *Park, E.-S., Jang, L.W., Yoon, J.-S.*: Resistivity and Thermal Reproducibility of Carbon Black and Metallic Power Filled Silicone Rubber Heaters. *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 95 (2005), S. 1122-1128
- [9] Firmenschrift Electrically Conductive LSR .
- [10] ETG-Fachbericht: Silikonelastomere , Vorträge der ETG-Fachtagung Dresden 1997 , VDE Verlag
- [11] *Steinberger, H.*: Flüssiger Silikonkautschuk-eine Alternative zu festem Silikonkautschuk. 2. Fachtagung Fester und flüssiger Silikonkautschuk , 1991
- [12] Firmenschrift TIMCAL & Carbon
- [13] *Schüler, R.*: Entwicklung polymerer Verbundwerkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit. Dissertation, Technischen Universität Hamburg-Harburg, 1994
- [14] *Donnet, J.B., Bansai, R.C., Wang, M.J.*: Carbon Black. Marcel Dekker, New York, 1993
- [15] *Prasse, T.*: Elektrisch leitfähige polymere Funktions- und Strukturverbundwerkstoffe auf der Basis von Kohlenstoff-Nanopartikeln und -fasern. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2001
- [16] *Nikiel, L., Wampler, W., Neilsen, J., Hershberger, N.*: How carbon black affects electrical properties *Rubber&Plastics News*, 2009

- [17] *Steinfeld, K., Kalkner, W.*: Einstellung und Stabilität der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationsschwelle „Forschungsvorhaben AiF 11208 N, 1999
- [18] *Möbius, K.-H.*: Füllstoffhaltige elektrisch leitfähige Kunststoffe. Werkstofftechnik, Carl Hanser Verlag, 1988
- [19] Degussa, Schriftenreihe Pigmente, Nummer 60
- [20] Firmenschrift Degussa <http://www.degussa-fp.com>
- [21] *Zhang, J., Feng, S., Ma, Q.*: Kinetics of Thermal Degradation and Thermal Stability of Conductive Silicone Rubber Filled with Conductive Carbon Black Journal of Applied Polymer Science 89 (2003) S.1548-1554.
- [22] *Zhang, J., Zhang, S., Feng, S., Jiang, Z.*:The correlatively of positive temperature coefficient effects in conductive silicone rubber. Polymer International 54 (2005), S. 1175-1179
- [23] *Normann, R.H.*: Conductive Rubbers and Plastics. Elsevier, London, 1970
- [24] *Barcikowski, F.*: Numerische Berechnungen zur Wärme- und Antriebsauslegung von Schaltgeräten. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Cuvillier Verlag, Göttingen, 2003
- [25] *Holm, R.*: Electric Contacts. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000
- [26] *Markiewicz, H.*: Urządzenia elektroenergetyczne. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2008
- [27] *Vinaricky, E.*: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen. Springer-Verlag Berlin, 2002
- [28] *Wabner, A., Amft, D., Richarz, F., Hindert, T.*: Contacting highly filled polymers. Proceedings of 19th IEC'98, S. 391ff, ISBN 3-8007-2382-4
- [29] *Erk, A., Schmelzle, M.*: Grundlagen der Schaltgerätetechnik. S.116f&S.129f, 1974, ISBN 3-540-06075-8
- [30] *Wabner, A., Amft, D., Richarz, F., Hindert, T.*: Contacting highly filled polymers. Proceedings of 19th IEC'98, S.391ff, ISBN 1-8007-2382
- [31] *Ishigure, Y., Iijima, S., Ito, H., Ota, T., Unuma, H., Takahashi, M., Hikichi, Y., Suzuki, H.*:Electrical and elastic properties of conductor-polymer composites. Journal of Materials Science 34 (1999), S. 2979-2985
- [32] *Chen, L., Lu, L., Wu, D., Chen, G.*: Silicone Rubber/Graphite Nanosheet Electrically Conducting Nanocomposite with a Low Percolation Threshold. Polymer Composites 28 (2007), S. 493-498

-
- [33] *Wang-Peng, Ding-Tian-Huai, Xu-Feng, Qin-Yuan-Zhen*: Study and Improvement on Piezoresistivity of Silicon Rubber/Carbon Black Composites. *Sensorik*, Bd 17 (2004), Heft 4, S. 15-18
- [34] *Hussain, M., Choa, Y.-H., Niihara, K.*: Conductive rubber materials for pressure sensors. *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001), S. 525-527
- [35] *Richarz, F., Berger, F., Krätzschar, A., Amft, D., Wabner, A.*: Widerstandverhalten metallkontaktierter Kunststoff-Compounds.; VDE-Fachbericht 51, S. 185ff, 1997
- [36] *Duggal, A.R., Sun, F.G.*: The initiation of high current density switching in electrically conductive polymer composite materials. *Journal of Applied Physics*, Bd. 83 (1998), Nr.4, S.2046-2051
- [37] DIN 53482
- [38] *Mårtensson, E., Nettelblad, B., Gäfvert, U., Palmqvist, L.*: Electrical Properties of Foled Grading Materials with Silicon Carbide and Carbon Black. *IEEE International Conference on Conduction in Solid Dielectrics*, Sweden, 1998
- [39] *Wolf, C., Gerdinand, F., Kurrat, M.*: Electrical characterization of conductive polymer composites. *XVth International Symposium on High Voltage Engineering*, Ljubljana, Slovenia, 2007
- [40] *Steinbeiger, H.*: Characteristic and Effect Factor of Conductive Silicon Rubber. *High Voltage Engineering*, Bd. 10 (2005), S. 27-29
- [41] *Zhang, J., Feng, S., Wang, X.*: DC Current Voltage Characteristics of Silicon Rubber Filled with Conductive Carbon Black ., *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 94 (2004), S. 587-592
- [42] *Schüler, R. Schulte, K., Peterman, J., Wentzel, H.-P.*: Elektrisch leitfähiges GFK: Herstellung und Anwendung in Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Herausgegeben von G.Ziegler, 1995
- [43] *Mahapatra, S.P., Sridhar, V., Chaudhary, R.N.P., Tripathy, D.K.*: Dielectric Relaxation of Ensaco®350G Reinforced Microcellular EPDM Vulcanizates . *Polymer Composites*, 2007.
- [44] *Sichel, E.K., Gittleman, J.I., Sheng, P.*: Carbon Black-Polymer Composites. *Marcel Dekker*, New York, 1982
- [45] *Jana, P.B., Mallick, A.K., De, S.K.*: Electrical conductive rubber and plastic composites with carbon particles or conductive fibres in Short fibre-polymer composites, *Woodhead* S. 170-172, 1996
- [46] *Sheng, P.*: Fluctuation – induced Tunneling Conduction in Disordered Materials. *Physical Review B*, Bd. 21 (1980), Nr.6, S. 2180-2195
- [47] *Sherman, R.D., Middelmann, L.M., Jacobs, S.M.*: Electron Transport Processes in Conductor- Filled Polymers. *Polymer Engineering and Science*, Bd.23 (1983), Nr.1

- [48] *Kirkpatrick, S.*: Percolation and Conduction. Reviews of Modern Physics Bd. 45, (1973) Nr.4 S. 574-588
- [49] *Möbius, K.-H.*: Elektromagnetische Abschirmung mit füllstoffhaltigen elektrisch leitfähigen Kunststoffen in Mair/Roth :Elektrisch leitfähige Kunststoffe, Carl Hanser Verlag 1989
- [50] *Tsotra, P.*: Electrically Conductive Epoxy Matrix Composites. Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2004
- [51] *Steinfeld, K., Kalkner, W.*: Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationsschwelle. Forschungsvorhaben AiF 11208 N, TU Berlin, 1999
- [52] *Tamai, T.*: Electrical Properties of Conductive Elastomer as Elektrical Contact Material. IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, Bd. CHMT-5 (1982), Nr.1, S. 56-61
- [53] *Park, E.-S., Yun, S.-J., Kim, G.-T., Park, I.-J., Choi, W.-H., Jeong, J.-W., Hong S.-Y., Park, H.-W., Jang, L.W., Yoon J.-S.*: Preparation of Positive-Temperature Coefficient Heaters Using Platinum-Catalyzed Silicone Rubber. Journal of Applied Polymer Science, Bd. 92 (2004), S. 1611-1617
- [54] *Zhang, J., Zhang, S., Feng, S., Jiang, Z.*: The correlatively of positive temperature coefficient effects in conductive silicone rubber. Polymer International 54:S. 1175-1179, 2005
- [55] *Zhang, J.-F., Zheng, Q., Yang, Y.-Q., Yi, X.-S.*: High-Density Polyethylene/Carbon Black Conductive Composites. Journal of applied Polymer Science, Bd. 83 (2002), S. 3112-3116
- [56] *Dougal, R.A.*: Current-Limiting Thermistors for High-Power Applications. IEEE Transactions on Power Electronics, Bd. 11 (1996), Nr. 2, S. 304-310
- [57] *Martin, J.E., Heaney, M.B.*: Reversible thermal fusing model of carbon black current-limiting thermistors. Physical Review B, Bd. 62 (2000), Nr. 14, S. 9390-9397
- [58] *Kollmann, G.*: Siliconkautschukabformmassen-Chemie und Auswahlkriterien. Fachtagung Silicon-Kautschuk, 1989
- [59] *Aminabhavi, T.M., Cassidy, P.E., Thompson, C.M.*: Electrical resistivity of carbon-black-loaded rubbers. Rubber chemistry and technology Bd. 63 (1990), Heft 3
- [60] *Hong, C.-M., Kim, J., Jana, S.C.*: Shear-Induced Migration of Conductive Fillers in Injection Molding. Polymer Engineering and Science, Bd. 44 (2004), Nr. 11
- [61] *Michaeli, W., Knothe, J.*: Elektrische Eigenschaften spritzgegossener Kunststoffbauteile aus rußgefüllten Compounds . Plastverarbeiter 46 Nr.7 S. 22-27, 1995
- [62] *Heuberger, M., Dietler, G., Strümpfer, R., Rhyner, J., Isberg, J.*: Atomic force and scanning tunneling microscopy study of current-voltage properties of TiB₂ microcontacts. Journal of Applied Physics 82, S. 1255-1261, 1997

- [63] *Duggal, A.R.*: An Upper Limit for High Power Switching with a Polymer Current Limiter Device. IEEE Transactions on Components and Packaging Technology, Bd. 23 (2000), Nr. 3
- [64] *Duggal, A.R., Levinson, L.M.*: A novel high current density switching effect in electrically conductive polymer composite materials. Journal of Applied Physics 82, S. 5532-5539, 1997
- [65] *Duggal, A.R., Sun, F.G., Levinson, L.M.*: High Power Current Limiting With Conductor – Filled Polymer Composites. S.75-81, 1998
- [66] *Schröder, K.-H., Weiser, J.*: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen. Springer, 2002
- [67] *Wu, S.*: Polymer Interface and Adhesion. Marcel Dekker, New York, 1982
- [68] *Meyer, L.H., Cherney, E.A., Jayaram, S.H.*: The Role of Inorganic Fillers in Silicone Rubber for Outdoor Insulation-Alumina Tri-Hydrate or Silica. IEEE Electrical Insulation Magazine, Bd. 20 (2004), Nr. 4
- [69] *Chen, H.H.*: Scratch Resistant Low Friction/Low Surface Energy Coating for Silicon Substrate. Journal of Applied Polymer Science, Bd. 37 (1989), S. 349-364.
- [70] *Zorll, U., Schütze, E-C.*: Kunststoffe in der Oberflächentechnik. Verlag W. Kohlhammer 1986
- [71] *Margolis, J.M.*: Metallic Plating and Coating on Plastics in Conductive Polymers and Plastics J.M Margolis, 1989
- [72] *Haefler, R.A.*: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie. Springer-Verlag, 1987
- [73] *Chapman, B.*: Glow Discharge Processes. Wiley, New York, 1980
- [74] *Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H.*: Thin Film Materials Technology. Springer-Verlag, 2004
- [75] *Posadowski, W.M.*: Niekonwencjonalne układy magnetronowe do próżniowego nanoszenia cienkich warstw. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001
- [76] *Wieczorek, K.*: Silicone Elastomers for High Performance Applications. Conference Proceedings High Performance Elastomers Paper 10, 2000
- [77] *Posadowski, W.M.*: Modern processes of magnetron sputtering. Elektronika 4, 2006
- [78] *Wiatrowski, A., Posadowski, W.M., Dora, J.*: Impulsowe zasilanie układu magnetronowego-parametr technologiczny procesu rozpylania. Elektronika 6/2005
- [79] *Miernik, K.*: Działanie i budowa magnetronowych urządzeń rozpylających. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom, 1997

- [80] *Philippow, E.*: Grundlagen der Elektrotechnik. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1978
- [81] *Yacubowicz, J., Narkis, M.*: Dielectric Behavior of Carbon Black Filled Polymer Composites. Polymer Engineering and Science, Bd. 26 (1986), Nr. 22, S. 1568-1573
- [82] *Barba, A.A., Lamberti, G., d'Amore, M., Acierno, D.*: Carbon black/silicone rubber blends as absorbing materials to reduce Electro Magnetic Interferences (EMI). Polymer Bulletin 57, S.587-593, 2006
- [83] *Benguigui, L., Yacubowicz, J., Narkis, M.*: On the Percolative Behavior of Carbon Black Cross-Linked Polyethylene Systems. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Bd. 25 (1987), S. 127-135
- [84] *J.Skindhøj, J.Glatz-Reichenbach, R.Strümpfer*: Repetitive Current Limiter based on Polymer PTC Resistor ., IEEE Transactions on Power Delivery, Bd.13, Nr.2, April 1998
- [85] *Strümpfer, R., Skindhøj, J., Glatz-Reichenbach, J., Kuhlefeld, J.H.W., Perdoncin, F.*: Novel Medium Voltage Fault Current Limiter Based on Polymer PTC Resistors. IEEE Transactions on Power Delivery, Bd. 14 (1999), Nr. 2
- [86] *Doljack, F.A.*: Polyswitch PTC Devices-A Ne Low-Resistance Conductive Polymer-Based PTC Device for Overcurrent Protection. IEEE Trans. CHMT4, Nr.4 (1981), S. 372-378
- [87] *Glatz-Reichenbach, J., Skindhøj, J., Strümpfer, R.*: Mechanical response of particle-filled polyethylene on electrically generated thermal shock pulse. Proc.11th Int.Conf.Composite Mater (ICCM-11), Bd. 5 (1997), S. 749-758
- [88] *Strümpfer, R., Maidorn, G., Rhyner, J.*: Fast current limitation by conducting polymer composites. Journal of Applied Physics, Bd. 81 (1997), S. 6786
- [89] *Glatz-Reichenbach, J.*: Mechanical response of particle-filled polyethylene on electrically generated thermal shock pulse. Proceedings of ICCM-11, 1997
- [90] *Brazzola, C.*: Current limitation by circuit-breaker and polymer combination. Sixth International Conference on Electric Fuses and Their Applications, Rorino, 1999
- [91] *Sauer, Fulda, H.*: Untersuchungen zur Haftung von Metallschichten auf Kunsstoffen. Dissertation, Universität-Gesamthochschule-Siegen, LOT-Schriftenreihe Oberflächen-technik, 2000
- [92] *Rickerbery, D.S., Matthews, A.*: Advanced Surface Coating: a Handbook of Surface Engineering. Blackie & Son Ltd, 1991
- [93] *Thorton, A.*: Plasma-assisted deposition process, Theory, mechanisms and application. J.Vac.Sci.Technol.11, 1974

- [94] *Kim, E-S., Kim, H-S., Jung, S-H. Yoon, J-S.*: Adhesion Properties and Thermal Degradation of Silicone Rubber. Journal of Applied Polymer Science Bd. 103 (2007), S. 2782-2787
- [95] *Napierala, A., Ziaja, J.*: Thin Film Adhesion Measuring of Conductive Silicone Rubber Depending on Power and Coating Time in Magnetic Sputtering Method .8th IEEEIC 2009
- [96] *Jeppsson, O., Bijlenga, M., Bånghammar, L.*: High Power Current Limiting Devices with Low- resistance Layer. Proceedings of 20th International Conference on Electrical Contacts, ICEC 200, 2000
- [97] *Baehr, H.D., Stephan, K.*: Wärme-und Stoffübertragung. Springer-Verlag, 2006
- [98] *Hütte*: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften . Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2000
- [99] *Sun, F.G., Duggal, A.R.*: The voltage dependence of switching polymer current limiter device. Journal of Applied Physics Bd. 84 (1998), Nr. 10, S. 5720-5724
- [100] *Hettwer, P.F.*: Arc-interruption and gas-evolution characteristics of common polymeric materials. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems Bd. PAS-101, Nr. 6, 1982
- [101] *Pietch, H.G.*: Herstellung flexibler Herzklappen aus Silikonkautschuk im Flüssig-Silikon-Spritzgußverfahren und Sicherstellung der Qualität. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Forschungsbericht 89-1
- [102] *Hansson, T., Karlström, P.O.*: PTC-Element. Patentschrift EP 0487920A1
- [103] *Posadowski, W.M.*: Pulsed magnetron sputtering of reaktive compounds .Thin Solid Films, 1999, S. 85-89
- [104] *Thornton, A.*: Plasma-assisted deposition processes: Theory, mechanisms and applications. J.Vac.Sci.Technol.11, 1974, S. 666-670
- [105] *Messier, R., Giri, A.P., Roy, R.A.*: Revised structure zone model for thin film physical structure. J.Vac.Sci.Technol.A, 1984, S. 500-503
- [106] DIN EN ISO 2409:2007 Beschichtungsstoffe- Gitterschnittprüfung

Lebenslauf

Name: Artur Napierała
Geburtsdatum: 19. Februar 1981
Geburtsort: Czarnków
Familienstand: verheiratet

Schule:
1996 – 2001 Elektrotechnische Oberschule Wronki
Abschluss Abitur

Studium:
2001 – 2005 Studium der Elektrotechnik an der Technischen Universität in Poznań, Studienrichtung Hochspannungstechnik

2005 – 2006 Studium der Elektrotechnik an der BTU Cottbus (Socrates Programm), Studienrichtung Elektrische Energietechnik

Juli 2006 Abschluss Diplom, TU Poznań

Berufstätigkeit:
Okt 2006-Mrz 2007 wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl Energieverteilung und Hochspannungstechnik, Brandenburgische Universität Cottbus

seit April 2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Energieverteilung und Hochspannungstechnik der Brandenburgischen Universität Cottbus